

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-129041

(P2003-129041A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 9 K 5/16		A 6 1 F 7/08	3 3 4 H 4 C 0 9 9
A 6 1 F 7/08	3 3 4		3 3 4 R
			3 3 4 X
		C 0 9 K 5/00	J

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2001-328344(P2001-328344)

(22) 出願日 平成13年10月25日(2001.10.25)

(71) 出願人 000113584

マイコール株式会社

栃木県栃木市皆川城内町388番地

(72) 発明者 白井 薫

栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコ  
ール株式会社内

(72) 発明者 相田 道雄

栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコ  
ール株式会社内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

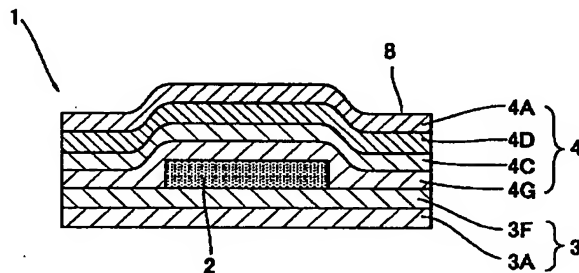
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発熱組成物及びこれを用いた発熱体並びにこの発熱体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 連続成形に耐え得る分散安定性を得ると共に、粘稠化することなく、優れた排水性、優れた発熱特性、優れた成形性及び優れた形状維持性を有する発熱組成物及びこれを用いた発熱体並びにこの発熱体の製造方法に関するものである。

【解決手段】 酸素と反応して発熱する発熱物質、炭素成分、酸化促進剤、水を必須成分とし、更に離水防止安定剤を配合し、該離水防止安定剤の割合が、発熱物質100質量部に対し、0.001~0.25質量部であり、易動水値が7~40、分離度が0~30であることを特徴とする発熱組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素と反応して発熱する発熱物質、炭素成分、酸化促進剤、水を必須成分とし、更に離水防止安定剤を配合し、該離水防止安定剤の割合が、発熱物質 100 質量部に対し、0.001~0.25 質量部であり、易動水値が 7~40、分離度が 0~30 であることを特徴とする発熱組成物。

【請求項 2】 前記発熱組成物に保水剤、界面活性剤、消泡剤、pH 調整剤、疎水性高分子化合物、焦電物質、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、水素発生抑制剤、酸化防止剤、骨材、繊維状物、肥料成分及び発熱助剤から選ばれた少なくとも一種が配合されていることを特徴とする請求項 1 に記載の発熱組成物。

【請求項 3】 前記保水剤が有機系保水剤からなり、且つ、1000 $\mu$ m 以下の粒度のものが該保水剤の 50 質量%以上を占めることを特徴とする請求項 2 に記載の発熱組成物。

【請求項 4】 前記発熱組成物の増粘度（温度 20℃）が、1,000 cP 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の発熱組成物。

【請求項 5】 前記発熱組成物に結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材及び吸水性ポリマーから選ばれた少なくとも一種が配合されていることを特徴とする請求項 4 に記載の発熱組成物。

【請求項 6】 前記吸水性ポリマーが環状無水物、それから導かれる酸及びその塩を有しないことを特徴とする請求項 5 に記載の発熱組成物。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の発熱組成物を少なくとも一部が通気性を有する収納袋内に封入したことを特徴とする発熱体。

【請求項 8】 前記収納袋がフィルム状、シート状乃至不織布状の基材と、フィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材とからなり、この基材と被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有することを特徴とする請求項 7 に記載の発熱体。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の発熱組成物がフィルム状、シート状乃至不織布状の敷材上に積層されたもの、或いは、更に、その上に敷材が積層されたもので、該敷材の少なくとも一方、或いは、一部が通水性を有することを特徴とする発熱体。

【請求項 10】 前記発熱体の発熱組成物の水分の少なくとも一部が吸引、遠心、乾燥、圧縮、減圧、圧縮・減圧等による物理的強制排水、空間放置による水分放散、或いは、吸水性基材等の素材または吸水剤や吸水材等による吸水のうちから選ばれた少なくとも一種の手段により、実質上、大気中で発熱可能なまで脱水された状態であることを特徴とする請求項 9 に記載の発熱体。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の発熱体が少なくとも一部に通気性を有する収納袋内に封入されたことを特徴とする発熱体。

【請求項 12】 前記発熱組成物の水分の一部を該収納袋、基材、被覆材、敷材のうち少なくとも一種、一方、或いは、一部に吸収及び／または保水させることを特徴とする請求項 7 乃至 10 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 13】 前記発熱組成物の片面または両面に鉄粉、炭素成分、繊維状物、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、焦電物質、有機ケイ素化合物、吸水剤、吸水性ポリマー、離水防止安定剤から選ばれた少なくとも一種が積層、或いは、散布、或いは、塗布されていることを特徴とする請求項 7 乃至 12 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 14】 前記吸水性ポリマーが環状無水物、それから導かれる酸及びその塩を有しないことを特徴とする請求項 13 に記載の発熱体。

【請求項 15】 少なくとも前記被覆材、発熱組成物、該発熱組成物上に積層または散布されたものから選ばれた少なくとも一種の表面の一部または全部が通気性ポリマーにより覆われていることを特徴とする請求項 7 乃至 14 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 16】 前記発熱組成物の少なくとも周囲部において、前記収納袋の基材と被覆材とが全周で、或いは、部分的に粘着または接着若しくは熱融着によって封着されていることを特徴とする請求項 7、8、11、15 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 17】 前記基材、被覆材、敷材から選ばれた少なくとも一種または一部が吸水性を有するフィルム状、シート状乃至不織布状の吸水材で形成されていることを特徴とする請求項 7 乃至 16 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 18】 前記基材及び／または被覆材及び／または敷材における少なくとも前記発熱組成物との接触箇所または接触箇所の一部に吸水材または吸水剤からなる吸水層が設けられていることを特徴とする請求項 7 乃至 17 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 19】 前記基材、被覆材、敷材の吸水力を有する部分及び吸水層の吸水力が 1g/m<sup>2</sup> 以上であることを特徴とする請求項 17 または 18 に記載の発熱体。

【請求項 20】 前記基材、被覆材、敷材の少なくとも一種が伸長性を有していることを特徴とする請求項 7 乃至 19 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 21】 前記基材、被覆材、敷材の少なくとも一種または一部が遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生体、焦電物質の少なくとも一種を積層、或いは、塗布され、或いは、含有していることを特徴とする請求項 7 乃至 20 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 22】 前記発熱組成物の表層部における全面またはその一部に凹凸が形成されていることを特徴とする請求項 7 乃至 21 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 23】 少なくとも前記発熱組成物及びそれが

積層された素材の表層部の全面またはその一部に凹凸が形成されていることを特徴とする請求項7乃至22の何れかに記載の発熱体。

【請求項24】 前記基材または被覆材の何れか一方の露出面の少なくとも一部に粘着剤層またはジェル層が積層されていることを特徴とする請求項7乃至23の何れかに記載の発熱体。

【請求項25】 前記粘着剤層またはジェル層が、湿布剤を含有する湿布層、或いは、経皮吸収性薬物を含有または担持している薬物含有層であることを特徴とする請求項24に記載の発熱体。

【請求項26】 請求項1乃至6の何れかに記載の発熱組成物を、基材、敷材、被覆材の中から選ばれた少なくとも一種以上の上に所定の形で設け、次に少なくとも一部が通気性を有する収納袋内に封入される状態にすることで、発熱状態において、外気圧に対して該収納袋内部の気圧にかかわらず、該発熱組成物を所定の位置に保ち、適用部位に適用する期間中、扁平な形態に袋を保ち、且つ、該発熱組成物の偏りが発熱前の10%以内であるようにしたことを特徴とする請求項7乃至25の何れかに記載の発熱体。

【請求項27】 請求項1乃至6の何れかに記載の発熱組成物を、フィルム状、シート状乃至不織布状の基材上における少なくとも一箇所の所定領域において積層等の成形を行った後、該発熱組成物を覆うようにフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆体を被せ、封入をし、前記基材と被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有するようにしたことを特徴とする発熱体の製造方法。

【請求項28】 請求項1乃至6の何れかに記載の発熱組成物を、フィルム状、シート状乃至不織布状の基材上における少なくとも一箇所の所定領域に積層するに際し、該発熱組成物の積層物の片面または両面に鉄粉、炭素成分、繊維状物、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生体、焦電物質、有機ケイ素化合物、吸水剤、吸水材、吸水性ポリマー、保水剤、分散安定剤から選ばれた少なくとも一種が積層、或いは、散布、或いは、塗布され、次いで、この発熱組成物積層物、及び、積層、或いは、散布、或いは、塗布されているものの少なくとも一種を覆うようにフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材を被せ、封入し、前記の基材と被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有するようにしたことを特徴とする発熱体の製造方法。

【請求項29】 フィルム状、シート状乃至不織布状の基材上に請求項1乃至6の何れかに記載の発熱組成物を積層し、次いで、その上からフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材を被せ、該基材、積層物、被覆材の中から選ばれた少なくとも一種、或いは、一部に設けられた通気性ポリマーにより、前記の基材と被覆材とを貼り

合わせ、次いで、得られた積層体を任意の形状に打ち抜き、且つ、前記の基材または被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部を通気性を有するようにしたことを特徴とする発熱体の製造方法。

【請求項30】 通水性素材上に請求項1乃至6の何れかに記載の発熱組成物を積層し、該積層物を通水性素材で覆い、次に、吸引、遠心、圧縮、減圧、乾燥または圧縮・減圧等の物理的強制排水を行って、積層体とし、または共に貼り合わせて積層体とし、次に、この積層体を任意の形状に打ち抜き、次いで、基材上に前記打ち抜かれた積層体を置き、または積層体を打ち抜かず基材上に置き、その上からフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材を被い、前記基材及び被覆材及び通水性素材のうち、少なくとも前記基材と被覆材をその周辺部にて粘着、接着、熱融着から選ばれた少なくとも一種で封着し、次いで、得られた積層体が予め任意の形状に打ち抜かれていない場合には、任意の形状に打ち抜き、前記の基材または被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有するようにしたことを特徴とする発熱体の製造方法。

【請求項31】 請求項27乃至30の何れかに記載の基材、被覆材、敷材の少なくとも一種または一部が遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生体、焦電物質の少なくとも一種を積層、或いは、散布され、或いは、含有していることを特徴とする発熱体の製造方法。

【請求項32】 請求項7乃至31の何れかに記載の発熱体を非通気性フィルム乃至シートの間介在させ、この介在と同時に、または、この介在後に、前記発熱体の周縁部において、これらのフィルム乃至シートを発熱体の大きさを超える大きさに封着し、この封着と同時に、若しくは封着後に、打ち抜き、または、2枚のフィルム乃至シートを発熱体の大きさを超える大きさに打ち抜き、この打ち抜きと同時に、若しくは打ち抜き後に、前記発熱体の周縁部において、前記フィルム乃至シートを発熱体の大きさを超える大きさに封着することを特徴とする発熱体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素と反応して発熱する発熱物質と炭素成分と酸化促進剤と水とを必須成分とし、更に超微量の離水防止安定剤を配合することで、連続成形に耐え得る分散安定性を得ると共に、粘稠化することなく、優れた排水性、優れた発熱特性、優れた成形性及び優れた形状維持性を有する発熱組成物及びこれを用いた発熱体並びにこの発熱体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸素と反応して発熱する発熱物質の利用例として、使い捨てカイロなどの発熱体に用いられる、粉末状の発熱組成物が代表例として挙げられる。従来、

金属粉を必須成分とする発熱組成物としては、例えば、使い捨てカイロが挙げられ、一般に不織布、多孔質フィルム、紙、細孔フィルム等の基材及び被覆材によって袋状に形成されたものに、鉄粉等の金属粉、活性炭、金属の塩化物などの発熱組成物に水を配合したものを封入、密封し、使用に際しては、空気中の酸素による金属粉の酸化反応による発熱を利用している。

【0003】粉状発熱組成物においては、実公平5-30432号のように、粉状発熱組成物の収納袋内における発熱状態について、該収納袋内部の気圧を外気圧に対して特定の圧力の範囲内に減圧維持するように発熱組成物用収納袋に通気面を設け、該通気面の空気透過性により酸素を発熱組成物収納袋中に進入させ、同時に酸化反応を生起させることで、該袋内の圧力を低下して発熱組成物を所定の位置に保ち、体躯等の適用部位に適用する期間中、扁平な形態に袋を保つことが提案されている。このことは、しかし、粒状発熱組成物の粒子構成成分と収納袋の材料との両者を非常に注意深く選択することを必要とする。特に、この方法は製造された空気透過材料のロットごとの材料特性の違いにより生じる袋の空気透過性に対して非常にわずかな変化しか許さない。また、粉状発熱組成物の場合、流動性が大きく、保存中や、運送中において、発熱組成物の袋内移動が起こり、袋内での偏りも生ずる虞がある。

【0004】また、発熱組成物に、結合剤（特公平4-8697号）、増粘剤（特公平7-112477号、特開平9-75388号）、賦形剤（特開平7-194641号）、凝集助剤（特表平11-508314号）などを添加して、発熱組成物の粉末同士を結合させたり、粘稠化させて、粘体状、クリーム状、或いは、ペースト状とした発熱組成物を前記の基材上へ積層した後に、被覆材で覆い、周囲を密封するようにした発熱体もある。

【0005】更に、抄紙法での成形用として、多量の水を使った懸濁状物やスラリー状物の発熱組成物も提案されている。

【0006】また、通気性を有する袋の形状を馬蹄形や台形に形成して、カイロの形状を変え、靴やスリッパ等の履き物用発熱体として利用されている。一方、特開昭60-101448号公報、特開平10-216167号公報、特開平11-508314号公報等に見られるように、発熱組成物を粘体やクリーム状物にし、形状を従来の矩形から足形や円形状に変えたりして、被保温体の輪郭に適合できるようにすることが提案されている。

【0007】これらは、何れも袋材内に金属粉を主成分とする発熱組成物を封入し、使用に際して空気中の酸素と当該発熱組成物中の金属粉との酸化反応によってその機能を発現させるものである。これらの発熱材料は通常粉末状であるが、増粘剤などが添加され、クリーム状、或いは、ペースト状に形成されているものも存在することは上記の通りである。

【0008】特許2572621号のシート状発熱体は、抄紙法によってシート状とされるものであるが、繊維状物質、活性炭、電解質及びその他の添加物を水に混合攪拌して懸濁させ、抄紙機に通して、ワイヤーにて濾過し、吸引脱水後、キャンパスなどに挟み、プレスで更に脱水し、所定の厚さに成形することにより、シート状の発熱体を得るものである。

【0009】また、クリーム状発熱組成物の場合においては、発熱組成物に増粘剤を加え、粘稠化して発熱組成物をクリーム状にし、印刷やコーティング等により、紙等の吸水性支持体上に積層し、薄型の発熱体として製造し、その後、遊離水及び／または含水ゲル中の水分の一部を支持体、被覆材などに吸収させることにより、空気との接触をよくして、発熱反応を開始させるという提案がなされている。

【0010】尚、粉末状発熱組成物の発熱組成物を投下する方法としては、収納袋に発熱体を充填する方法に見られるように、袋基材を間欠的に移動させ、袋基材の停止中に粉末状の発熱組成物を投下する方法と、不織布中に粉末状の発熱体を分散させ、水を加えてシート状の発熱体を作成する場合に見られるように、基材を一定速度で移動させ、投下口より基材上に粉末状の発熱組成物を投下する方法とがあるが、高速化の点から見ると何れの場合も問題がある。

【0011】また、粉末状発熱組成物の場合、その製造過程において発熱組成物が発熱反応を起こし、発熱組成物のロスや品質の不均一性等の品質低下を起こすことも問題であった。更に、このことは、発熱体の製造過程においても同様であった。

【0012】本発明において使用する化合物は、水の外は一般的に粉体状であり、それら自身、相互に何れともくっつきにくく、そのままでは混合物の形状を維持することが難しい。

【0013】水を反応抑制剤として使用せず、結合剤を粉体状組成物に含有させた半粒状の発熱組成物は、工程中に圧縮や打錠の工程を入れて成形するため、工程が複雑になる。一方、水を反応抑制剤に使用したタイプの発熱組成物においては、例えば、増粘剤等により、発熱組成物の全体を粘稠化させ、分散性を維持したクリーム状の発熱組成物は、水分離性、成形性、形状維持性は高められるが、発熱特性が著しく落ち、化学カイロとしては中途半端な商品となる。一方、それから増粘剤等の粘稠化剤を除き、水を成形剤として使用した場合、発熱特性は維持できるが、水分離が著しく、安定な品質での生産に不安があった。

【0014】即ち、流動性と発熱性を重視して、増粘剤等を含まず、水の配合比を調節することで、成形性と形状維持性を付与した発熱組成物の場合は、型通し成形等の成型時に、型に発熱組成物を供給した場合、分散維持の関係から供給量に制限があった。高速運転時には多量

10

20

30

40

50

の発熱組成物を型の上に供給、保存しなければならず、成形品にむらが生じた。このむらを防ぐためには、型付近に攪拌装置を設け、型上で十分な攪拌を行い、分散性を維持しなければならず、機械が複雑化せざるを得なかった。また、機械トラブル等において、プラントの一時停止があった場合、発熱組成物内での成分分離を起こさず、次に次の稼働へと結びつけることが、製造上、大きな問題であり、機械停止の場合、攪拌機等により常に攪拌を行って固形分と水分との分離及び固形分の沈降を防止することが必要であり、高速連続生産を行うには問題があった。また、発熱組成物の供給時においては、水と固形分との分離を抑制して、組成物の均質化を図り、発熱組成物の品質を高め、維持することが求められる。また、この発熱組成物から作成された発熱体は、使用中、発熱体自身が動かされると発熱体自身に亀裂が入り、崩れが発生し、性能が充分に発揮できない場合があった。

【0015】水を発熱制御剤に使う発熱組成物のもう一方のタイプである、多量の余剰水を持つスラリー状発熱組成物は、組成物の分散安定性、成形性に問題があり、水を除く工程が複雑になり、生産性に問題があり、発熱特性にも問題があった。このように、余剰水を発熱制御等の酸化制御剤に使う利点が共に生かされていないかった。

【0016】市場ニーズに応えるために、簡単な機械による高速生産によるコストダウンや品質安定化、更には、厚さや形状等の多様化によるユーザーの使い勝手のよさの向上が望まれている。

【0017】

【本発明が解決しようとする課題】したがって、水で発熱反応性を制御し、多種多様な形状を形成できる発熱組成物において、発熱組成物全体を粘稠化すると発熱特性が大幅に悪化し、商品として中途半端になり、粘稠化せずに水を主体に安定した成形性と形状維持性を確保しようとする、余剰水の分離がすぐに起こり、大量生産が困難であった。したがって、水で発熱反応性を制御し、多種多様な形状に形成でき、且つ、優れた発熱性を有する発熱組成物を品質的に安定生産することは困難な問題であった。これらの問題を解決し、優れた分散安定性、印刷等による積層や転写法等による高速生産性、多種形状成形性、形状維持性を有し、且つ、優れた発熱特性（立ち上がり性、最高温度、所望温度の持続時間等）を有する発熱組成物及びこれを利用した商品が望まれていた。

【0018】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、これら従来の問題点を解決すべく鋭意研究し、各種の系統的实验を行い、簡単に、安価に製造が可能であり、取り扱いが容易で、作業性に優れて、その成形加工も、簡単に、安価にでき、発熱等の機能に優れた組成物を得るべく、検討した結果、本発明に至ったものである。酸素

と反応して発熱する発熱物質と炭素成分と酸化促進剤と水とを必須成分とし、更に、離水防止安定剤を配合し、該離水防止安定剤の割合を、発熱物質100質量部に対し、0.001~0.25質量部とし、分離度を0~30、易動水値を7~40とすることにより、余剰水により酸化反応制御を行い、優れた排水性と酸化反応性を維持しながら、離水による成分分離を防止する分散安定性を飛躍的に改善でき、また、密封袋中での保存劣化を大幅に防止できることを見だし本発明の完成に至ったものである。これにより、水によって酸化反応性を制御し、成形性、形状維持性を主に水に依存する発熱組成物において、最大の欠点であった離水防止を大幅に改善することができた。併せて、空気等、酸素を含む雰囲気中での生産においても発熱組成物、発熱体の発熱反応によるロスを抑えることができた。即ち、本発明は成形性、形状維持性が発熱組成物全体の粘稠化によるものではないので、発熱特性をほぼ粉体並に近い水準に維持でき、更に、発熱組成物の分離度を離水防止安定剤を加えていない場合に比べ、半分以下に押さえることができるため、発熱組成物または発熱体の製造工程における不均一化を防止し、品質の低下を押さえ、安定した連続加工生産性を可能とすることができた。また、多種多様な形状を簡単な設備により成形することが可能になり、離水防止分散安定性、保水性、保水劣化防止性、流動性、形状維持性、排水性、通気性、発熱性（立ち上がり性、最高温度、所望温度の持続時間等）、発熱特性の経時的劣化防止性を優良に確保した発熱組成物及びこれを使用した発熱体、それらの製造方法を提供することができる。

【0019】本発明は、詳しくは定かではないが、超低濃度の離水防止安定剤により組成物成分を離水防止安定剤の点状の仲介によって柔軟に繋ぎあわせる橋かけ構造により、空隙を持った柔軟性骨格を発現させ、その空隙に水溶液を保存することにより、流動性、即ち、成形性と排水性、即ち、発熱特性の優れた発熱組成物とすることができたものと推定される。離水防止性による適切な水分量を保つことにより、優れた成形性を生じ、成形後、吸水材、または吸水剤による吸水や、加圧による脱水により簡単に余剰水を排出でき、柔軟構造のため、その後の空孔を成形体内に確保でき、多孔体になるため、優れた発熱特性が得られたものと推定される。

【0020】即ち、本発明者は、分散媒と分散質の親和性や粘着（接着）性を利用し、発熱組成物成分と水を仲介とし、粉状、粒状、針状、鱗片状などの絡み合うことのない形状を持ち、比重の異なる疎水性粒子である金属粉、吸水性保水剤や吸水性炭素成分等の無機化合物や有機化合物の表面に親水コロイド粒子やエマルジョンの様に安定に分散された粘着／接着性粒子を吸着させ、または周囲を覆い、あたかも親水コロイドである様な性質を付与して分散安定性を増す、いわゆるコロイドの保護作用またはそれに類似する作用を利用することを考えた。

しかし、発熱組成物成分と水と多量の分散安定剤とが混合されると、生成される発熱組成物成分のスラリーは粘性が増大し、流動性が悪化すると共に、組成物の発熱特性等の機能が著しく悪化したものとなる。ところが、該組成物の余剰水量を一定の範囲以内にし、該離水防止安定剤を、超微量、混合することにより、分散安定剤の付着等による金属成分上の非反応点または難反応点の増加を防止すると共に、金属成分をはじめとする他の組成物成分が安定に分散され、種々の粒子が混在する組成物内での沈殿・分離を防止し、組成物の分散安定性が確保され、分散安定剤を添加する前に比べて増粘せず、流動性が良好で、優れた酸化反応性等の機能を有する組成物となることを知見した。この現象は、以下のような理由により発生すると推定される。

【0021】例えば、高分子物質からなる分散安定剤による微粒子の凝集による親水コロイドは水溶性高分子物質であり、水素結合基を多数有しているため、電気やイオンに関係なく水素結合基により木粉等の保水剤や活性炭等の粒子に吸着する。そして、少しの高分子が組成物成分粒子に吸着する場合は、粒子表面の全体に吸着せず疎らに吸着する。このため、粒子表面の空いた部分に他の粒子に吸着している高分子の一部が吸着して、1つの高分子が2つ以上の粒子に接合する。これにより、発熱組成物成分粒子が凝集されると推定できる。これは「橋かけ凝集」と呼ばれる現象で、軽く凝集させることにより、ネットワーク状の構造を発熱組成物中に作り、発熱組成物の沈降を防いでいると思われる。更に、該ネットワーク状の構造により、混合時や余剰水の排水時に生じる空隙が合体せず、連続細孔構造を持つ空隙として残り、均質で、通気性のよい空隙構造体ができ、発熱等の機能を有する機能組成物や機能体に優れた排水性、通気性を付与するものとなる。これにより、優れた発熱特性を維持しながら、優れた分散安定性を持ち、十分な流動性を備えた発熱組成物を得ることができたと推定される。

【0022】また、橋かけ凝集を起こした発熱組成物成分粒子に界面活性剤等の分散剤を混合することにより、流動性を改良してもよい。分散安定剤と界面活性剤の混合順序は同時でも、分散安定剤が先きでも、後でもよい。

【0023】エマルジョンを使用した場合も、粘着性物質や接着性物質による橋かけ凝集またはそれに類似した現象によって、分散安定が図られているものと推定される。

【0024】本発明の発熱組成物の供給は、貯蔵状態または静止状態にある発熱組成物に剪断力を付与することにより行われる。つまり、該発熱組成物に圧力をかける方法、またはスクリュウ等で送り出す方法、或いは、両者を併用することによって、剪断力を付与するようにする。

【0025】即ち、本発明の発熱組成物は請求項1に記載の通り、酸素と反応して発熱する発熱物質、炭素成分、酸化促進剤、水を必須成分とし、更に離水防止安定剤を配合し、該離水防止安定剤の割合が、発熱物質100質量部に対し、0.001~0.25質量部であり、易動水値が7~40、分離度が0~30であることを特徴とする。また、請求項2に記載の発熱組成物は、請求項1に記載の発熱組成物において、前記発熱組成物に保水剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、疎水性高分子化合物、焦電物質、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、水素発生抑制剤、酸化防止剤、骨材、繊維状物、肥料成分及び発熱助剤から選ばれた少なくとも一種が配合されていることを特徴とする。また、請求項3に記載の発熱組成物は、請求項2に記載の発熱組成物において、前記保水剤が有機系保水剤からなり、且つ、1000 $\mu$ m以下の粒度のものが該保水剤の50質量%以上を占めることを特徴とする。また、請求項4に記載の発熱組成物は、請求項1乃至3の何れかに記載の発熱組成物において、前記発熱組成物の増粘度（温度20℃）が、1,000cP未満であることを特徴とする。また、請求項5に記載の発熱組成物は、請求項4に記載の発熱組成物において、前記発熱組成物に結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材及び吸水性ポリマーから選ばれた少なくとも一種が配合されていることを特徴とする。また、請求項6に記載の発熱組成物は、請求項5前記吸水性ポリマーが環状無水物、それから導かれる酸及びその塩を有しないことを特徴とする。また、請求項7に記載の発熱体は、請求項1乃至6の何れかに記載の発熱組成物を少なくとも一部が通気性を有する収納袋内に封入したことを特徴とする。また、請求項8に記載の発熱体は、請求項7に記載の発熱体において、前記収納袋がフィルム状、シート状乃至不織布状の基材と、フィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材とからなり、この基材と被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有することを特徴とする。また、請求項9に記載の発熱体は、請求項1乃至6の何れかに記載の発熱組成物がフィルム状、シート状乃至不織布状の敷材上に積層されたもの、或いは、更に、その上に敷材が積層されたもので、該敷材の少なくとも一方、或いは、一部が通水性を有することを特徴とする。また、請求項10に記載の発熱体は、請求項9に記載の発熱体において、前記発熱体の発熱組成物の水分の少なくとも一部が圧縮、減圧、圧縮・減圧等による物理的強制排水、空間放置による水分放散、或いは、吸水性基材等の素材または吸水剤、吸水材等による吸水のうちから選ばれた少なくとも一種の手段により、実質上、大気中で発熱可能なまで脱水された状態であることを特徴とする。また、請求項11に記載の発熱体は、請求項10に記載の発熱体が少なくとも一部に通気性を有する収納袋内に封入されたことを特徴とする。また、請求項12に記載の

発熱体は、請求項 7 乃至 10 の何れかに記載の発熱体において、前記発熱組成物の水分の一部を該収納袋、基材、被覆材、数材のうち少なくとも一種、一方、或いは、一部に吸収及び／または保水させることを特徴とする。また、請求項 13 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 12 の何れかに記載の発熱体において、前記発熱組成物の片面または両面に鉄粉、炭素成分、繊維状物、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、焦電物質、有機ケイ素化合物、吸水剤、吸水性ポリマー、離水防止安定剤から選ばれた少なくとも一種が積層、或いは、散布、或いは、塗布されていることを特徴とする。また、請求項 14 に記載の発熱体は、請求項 13 に記載の発熱体において、前記吸水性ポリマーが環状無水物、それから導かれる酸及びその塩を有しないことを特徴とする。また、請求項 15 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 14 の何れかに記載の発熱体において、少なくとも前記被覆材、発熱組成物、該発熱組成物上に積層または散布されたものから選ばれた少なくとも一種の表面の一部または全部が通気性ポリマーにより覆われていることを特徴とする。また、請求項 16 に記載の発熱体は、請求項 7、8、11 乃至 15 の何れかに記載の発熱体において、前記発熱組成物の少なくとも周囲部において、前記収納袋の基材と被覆材とが全周で、或いは、部分的に粘着または接着若しくは熱融着によって封着されていることを特徴とする。また、請求項 17 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 16 の何れかに記載の発熱体において、前記基材、被覆材、数材から選ばれた少なくとも一種または一部が吸水性を有するフィルム状、シート状乃至不織布状の吸水材で形成されていることを特徴とする。また、請求項 18 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 17 の何れかに記載の発熱体において、前記基材及び／または被覆材及び／または数材における少なくとも前記発熱組成物との接触箇所または接触箇所の一部に吸水材または吸水剤からなる吸水層が設けられていることを特徴とする。また、請求項 19 に記載の発熱体は、請求項 17 または 18 に記載の発熱体において、前記基材、被覆材、数材の吸水力を有する部分及び吸水層の吸水力が  $1 \text{ g/m}^2$  以上であることを特徴とする。また、請求項 20 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 19 の何れかに記載の発熱体において、前記基材、被覆材、数材の少なくとも一種が伸長性を有していることを特徴とする。また、請求項 21 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 20 の何れかに記載の発熱体において、前記基材、被覆材、数材の少なくとも一種または一部が遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、焦電物質の少なくとも一種を積層、或いは、塗布され、或いは、含有していることを特徴とする。また、請求項 22 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 21 の何れかに記載の発熱体において、前記発熱組成物の表層部における全面またはその一部に凹凸が形成されていること

を特徴とする。また、請求項 23 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 22 の何れかに記載の発熱体において、少なくとも前記発熱組成物及びそれが積層された素材の表層部の全面またはその一部に凹凸が形成されていることを特徴とする。また、請求項 24 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 23 の何れかに記載の発熱体において、前記基材または被覆材の何れか一方の露出面の少なくとも一部に粘着剤層またはジェル層が積層されていることを特徴とする。また、請求項 25 に記載の発熱体は、請求項 24 に記載の発熱体において、前記粘着剤層またはジェル層が、湿布剤を含有する湿布層、或いは、経皮吸収性薬物を含有または担持している薬物含有層であることを特徴とする。また、請求項 26 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 25 の何れかに記載の発熱体において、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の発熱組成物を、基材、数材、被覆材の中から選ばれた少なくとも一種以上の上に所定の形で設け、次に少なくとも一部が通気性を有する収納袋内に封入される状態にすることで、発熱状態において、外気圧に対して該収納袋内部の気圧にかかわらず、該発熱組成物を所定の位置に保ち、適用部位に適用する期間中、扁平な形態に袋を保ち、且つ、該発熱組成物の偏りが発熱前の 10% 以内であるようにしたことを特徴とする。また、請求項 27 に記載の発熱体の製造方法は、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の発熱組成物を、フィルム状、シート状乃至不織布状の基材上における少なくとも一箇所の所定領域において積層等の成形を行った後、該発熱組成物を覆うようにフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆体を被せ、封入をし、前記基材と被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有するようにしたことを特徴とする。また、請求項 28 に記載の発熱体の製造方法は、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の発熱組成物を、フィルム状、シート状乃至不織布状の基材上における少なくとも一箇所の所定領域に積層するに際し、該発熱組成物の積層物の片面または両面に鉄粉、炭素成分、繊維状物、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、焦電物質、有機ケイ素化合物、吸水剤、吸水材、吸水性ポリマー、保水剤、分散安定剤から選ばれた少なくとも一種が積層、或いは、散布、或いは、塗布され、次いで、この発熱組成物積層物、及び、積層、或いは、散布、或いは、塗布されているものの少なくとも一種を覆うようにフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材を被せ、封入し、前記の基材と被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有するようにしたことを特徴とする。また、請求項 29 に記載の発熱体の製造方法は、フィルム状、シート状乃至不織布状の基材上に請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の発熱組成物を積層し、次いで、その上からフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材を被せ、該基材、積層物、被覆材の中から選ばれた少なくとも一種、或いは、一部に設けられた通気性が

リマーにより、前記の基材と被覆材とを貼り合わせ、次いで、得られた積層体を任意の形状に打ち抜き、且つ、前記の基材または被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部を通気性を有するようにしたことを特徴とする。また、請求項 30 に記載の発熱体の製造方法は、通水性素材上に請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の発熱組成物を積層し、該積層物を通水性素材で覆い、次に、吸引、遠心、圧縮、減圧、乾燥または圧縮・減圧等の物理的強制排水を行って、積層体とし、または共に貼り合わせて積層体とし、次に、この積層体を任意の形状に打ち抜き、次いで、基材上に前記打ち抜かれた積層体を置き、または積層体を打ち抜かず基材上に置き、その上からフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材を被い、前記基材及び被覆材及び通水性素材のうち、少なくとも前記基材と被覆材をその周辺部にて粘着、接着、熱融着から選ばれた少なくとも一種で封着し、次いで、得られた積層体が予め任意の形状に打ち抜かれていない場合には、任意の形状に打ち抜き、前記の基材または被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部を通気性を有するようにしたことを特徴とする。また、請求項 31 に記載の\*20

\* 発熱体の製造方法は、請求項 27 乃至 30 の何れかに記載の基材、被覆材、敷材の少なくとも一種または一部が遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生体、焦電物質の少なくとも一種を積層、或いは、散布され、或いは、含有していることを特徴とする。また、請求項 32 に記載の発熱体の製造方法は、請求項 7 乃至 31 の何れかに記載の発熱体を非通気性フィルム乃至シートの上に介在させ、この介在と同時に、または、この介在後に、前記発熱体の周縁部において、これらのフィルム乃至シートを発熱体の大きさを超える大きさに封着し、この封着と同時に、若しくは封着後に、打ち抜き、または、2 枚のフィルム乃至シートを発熱体の大きさを超える大きさに打ち抜き、この打ち抜きと同時に、若しくは打ち抜き後に、前記発熱体の周縁部において、前記フィルム乃至シートを発熱体の大きさを超える大きさに封着することを特徴とする。

【0026】構成成分種を同一として、本発明と前記従来提案の代表例とを比較すると以下ようになる。

【0027】

【表 1】

	本発明	スラリー状	クリーム状	半捏状	粉体状
増粘剤/結合剤	なし	なし/あり	定量	定量	なし
離水防止安定剤	超微量	なし	なし	なし	なし
水による制御	あり	あり	あり	なし	なし
易動水値 分離度	7~40 0~30	>50 >120	<7 0	<7 0	<7 0
分散安定性	○	×	○	○	○
高速成形性	○	×	△*	×	×
形状維持性	○	×	○	○	×
発熱性	○	×	×	△	△

評価 : 優良 ○ > △ > × 不良  
量 : 定量 > 超微量

\* 型通し押し込み成形等の型を使用した成形において不織布等の柔らかい基材上に均一に積層した場合、積層物のめくれが起り、積層することが難しい。

【0028】尚、本発明の発熱組成物は、酸素と反応して発熱する発熱物質、炭素成分、酸化促進剤、水を必須成分とし、これらに超低濃度の離水防止安定剤を加えることにより、発熱性能を悪化させずに発熱組成物の分散性と分散維持性を格段に向上させることができるの知見を得て実現することができた。

【0029】また、本発明の発熱組成物は、離水防止安定剤が超低濃度で添加されているので、遊離水の排出は非常に容易であり、型通し擦り切り成形、型押し込み成形、型押し込み擦り切り成形、凹版を利用したグラビア印刷（型押し込み転写成形等）、孔版印刷の一種であるスクリーン印刷やコーティングなどの印刷、転写法等の成形手段を利用し、積層が容易にでき、また、高速で超薄型から厚型、矩形から円形等の各種形状の発熱体を歩留まりよく製造でき、且つ、発熱体製造時の粉塵の発生

を防止し、作業環境の汚染がなく、清浄性が高い。しかも発熱組成物を袋材に均等に分布させることができる上、吸収性基材の上に積層すると、この発熱組成物は侵入・投錨性が高く、これらの基材、被覆材、敷材の細孔に食い込み、その移動や偏りが阻止され、吸水性が増すとその効果が大きくなる等の特性も併せ持っている。

【0030】また、本発明の組成物の成形時に、磁石を組み合わせてもよい。本発明組成物と磁石を組み合わせることにより、転写法や型成形が容易になる。例えば、型へ該発熱組成物を容易に収容でき、収容後、磁石を外し、更に、型を外すことにより容易に成形できる。併せて、形状維持も可能である。即ち、この発熱組成物の流動特性と磁石を組み合わせることにより、形状形成と形状維持を構成要素とする成形を容易に行えるため、任意の形状成形性と優れた発熱特性を持つ発熱体を得られ

る。

【0031】粉体を発熱組成物として使用する場合、実公平5-30432号に示されるように、内袋の通気分部の通気度を調整するなどして、内袋内の減圧度を調整し、使用中に発熱組成物が偏らないようにしているが、本発明の発熱組成物は形状維持性が優れているため、本発明の発熱組成物から作成された発熱体は、上記通気度や減圧度に関係なく、如何なる内袋を使用しても、使用前、使用中、使用後にわたって、発熱組成物の偏りはなく、該発熱組成物を所定の位置に保ち、発熱の有無に係わらず、体躯等の適用部位に適用する期間中、扁平な形態に袋を保つことができる。また、通気性包材の選択が広くなり、大幅なコストダウンができる。

【0032】本発明の組成物は成型時、品質のむらの低減等の生産性の向上を図れると共に、該成形体は、初期反応が速く、持続性のある、優れた発熱特性を持ち、基材、被覆材、数材との密着性がよく、保存中、輸送中はいうに及ばず、使用中、発熱体が動かされても、発熱体自身に亀裂が入りにくくなり、亀裂が入っても大きく崩れず、空気の流入性や接触性が良好で、反応が全面的に均一に、且つ、効率よく進行し、発熱性能が充分に発揮できる。

【0033】また、この発熱組成物は温熱機能の外、脱酸素機能、防カビ機能を発現するので、脱酸素剤、防カビ剤等の各種機能を有する機能組成物、機能体として利用してもよい。

【0034】ここで、本発明の発熱組成物の易動水値とは、発熱組成物中の水分が組成物外へ移動できる余剰水分の量を示す値である。この易動水値について、図16乃至図20を使って説明する。図16に示すように、中心点から放射状に45度間隔で8本の線が書かれたNo. 2の濾紙31を、図17及び図18に示すように、ステンレス板35上に置き、該濾紙31の中心に、内径200mm×高さ4mmの中空円筒状の穴33を持つ型板32を置き、その中空円筒状の穴33付近に試料34を置き、押し込み板28を型板32上に沿って動かし、試料34を押し込みながら中空円筒状の穴33へ入れる（押し込み成形）。更に、図19に示すように、試料34の入った中空円筒状の穴33及びその周辺を風防36で覆い、5分間保持する。その後、濾紙37を取り出し（図20）、放射状に書かれた線に沿って、水または水溶液の浸みだし軌跡を中空円筒の穴33の縁である円周部から浸みだし先端までの距離38として、mm単位で読み取る。同様にして、各線上からその距離38を読み取り、合計8個の値を得る。読み取った8個の各値

(a, b, c, d, e, f, g, h)を測定水分値とする。その8個の測定水分値を算術平均したものをその試料の水分値(mm)とする。また、真の水分値を測定するための水分量は内径20mm×高さ4mmの該発熱組成物の質量に相当する該発熱組成物の配合水分量とし、

その水分量に相当する水のみで同様に測定し、同様に算出したものを真の水分値(mm)とする。水分値を真の水分値で除したものに100をかけた値が易動水値である。

即ち、易動水値 = [水分値(mm) / 真の水分値(mm)] × 100

尚、この易動水値は、型押し込み成形等による積層時の値である。

【0035】本発明の発熱組成物の易動水値(0~100)は通常7~40、好ましくは7から35、より好ましくは7~30である。7未満であると該組成物を型を通して基材へ積層しようとした場合、流動性が悪く積層ができず、40を超えると型形状から組成物がはみ出して形状が維持できない。

【0036】また、本発明の発熱組成物の分離度とは、発熱組成物を5分間静置後、試料内の易動水値の変化率から組成物の分離の程度を示す値である。この分離度について、図21を使って説明する。図21に示すように、易動水値Sの試料を内径(d)110mm×内高さ(h)250mmの円筒状の試験カップに、円筒状の試験カップの底を0mmとして、試験試料を高さ150mmまで(A)充填し、5分間静置後、高さ0mmから50mm(B)に存在する試料(下50)及び、100mmから150mm(C)に存在する試料(上50)を取り出し、各試料を2分間攪拌した後、各試料の易動水値を測定し、下50易動水値(試験後、高さ0mmから50mmに存在する試料の易動水値)(L)、及び、上50易動水値(試験後、高さ100mmから150mmに存在する試料の易動水値)(W)を得る。その後、分離度(T)を下記式より算出する。

$$T = 100 \times (W - L) / S$$

ただし、T: 分離度

L: 下50易動水値(試験後、高さ0mmから50mmに存在する試料の易動水値)

W: 上50易動水値(試験後、高さ100mmから150mmに存在する試料の易動水値)

S: 試験前の試料の易動水値である。

【0037】本発明の発熱組成物の分離度は通常0~30、好ましくは0~20、より好ましくは0から15、更に好ましくは0~10である。30を超えると発熱組成物の成分むらが起こり易く、品質の安定性に問題が生じ、運転トラブル時には静置状態では分散の維持が難しくなり、操作上の問題が生じる。何れにしても品質上に問題が生じ易い。

【0038】また、増粘度とは、発熱物質、炭素成分、酸化促進剤、水からなる発熱組成物のBH型粘度(BH形)Sと、それに他の物質を加えた発熱組成物のBH型粘度(BH形)Tの差を示すもので、このT-Sの値を通常1,000cP(センチポイズ)未満、好ましくは500cP未満、より好ましくは300cP未満とする

ものであり、0やマイナス値も入る。マイナス値は無制限であり、粘度が減少するのはいかほどでもよい。また、BH型粘度は、BH型粘度計（BH形）で、2rpmで、試料の中央部に#7のローターを入れ、回転し始めてから5分以上たった安定状態の値を採用する。#7で2rpmでのBH型粘度計（BH形）のフルスケールは200,000cPである。尚、T-Sの値が1,000cP以上であると、発熱性が著しく落ちる等、発熱特性に悪影響が出る。

【0039】本発明において使用される発熱物質、炭素成分、酸化促進剤及び水については、適当の化学カイクに用いられるものであれば特に制限はない。同様に、粘稠性を増加させず、通水性、流動性、分散性、型離れ性、形状維持性、基材への密着性、機能の添加等の改良を目的とし添加するものとして、保水剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、疎水性高分子化合物、焦電物質、酸化防止剤、骨材及び発熱助剤が一例として挙げられる。同様に、通常の化学カイクに用いられるものであれば使用できる。

【0040】また、本発明組成物の必須成分である発熱物質、炭素成分、酸化促進剤及び水からなる発熱組成物に対し、増粘度が前記記載の通りであれば、吸水性ポリマーや結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集助剤、可溶性粘着素材などと通常称されているものを配合してもよい。

【0041】本発明の発熱組成物の配合割合としては、離水防止安定剤の種類、発熱物質、更に、炭素成分の種類、酸化促進剤の種類等によっても異なるが、成形性や発熱特性を維持できるならば如何なるものでもよい。一般に、発熱物質100質量部あたり、炭素成分1~40質量部、酸化促進剤0.2~30質量部及び離水防止安定剤0.001~0.25質量部からなり、易動水値を7~40にすることで、全体として、通水性がよく、形状維持性の優れた発熱組成物に形成することができる。易動水値を7~40にするには吸水剤等の成分を、吸水能力により異なるが10~100質量部にすることを目安に定めることができる。また、好ましくは、鉄粉100質量部あたり、炭素成分1.0~20質量部、好ましくは1.5~15質量部、酸化促進剤0.3~15質量部、より好ましくは0.5~10質量部、離水防止安定剤0.001~0.1質量部、好ましくは0.01~0.1質量部、より好ましくは0.01~0.05質量部、更に、好ましくは0.02~0.05質量部、易動水値を15~40、好ましくは20~40とする。全体として、分散性、分散安定性に優れ、通水性がよく、形状維持性の優れた発熱組成物に形成することができる。

【0042】更に、この発熱組成物には、他の成分を配合してもよく、前記分散性、分散安定性、通水性、形状維持性が維持される範囲であれば、その配合割合としては、特に限定されるものではない。一例として挙げれば、発熱物質100質量部に対し、吸水剤0.01~2

0質量部、保水剤0.01~20質量部、pH調整剤0.01~10質量部、界面活性剤0.01~10質量部、消泡剤0.01~10質量部、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生体、焦電物質はそれぞれ、0.05~20質量部、好ましくは0.05から10質量部、繊維状物0.01~20質量部及び疎水性高分子化合物0.01~10質量部、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集助剤、可溶性粘着素材、吸水性ポリマーはそれぞれ0.01~0.5質量部の配合が挙げられる。これらから選ばれた少なくとも一種が配合されてもよい。特に、繊維状物質の配合割合は、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.01~3質量部、更に、好ましくは0.05~1質量部である。

【0043】ところで、これら成分の混合法としては、成分の分散性、分散安定性のよい発熱組成物にすることができるとすれば、如何なる方法でもよいが、前記固形成分のみを均一に混合した後、水、或いは、酸化促進剤の水溶液乃至分散液を配合する方法、前記固形成分に、適量の水、或いは、酸化促進剤の水溶液乃至分散液を加え、この全成分を均一に混合する方法等が一例として挙げられる。

【0044】特に、離水防止安定剤の配合割合が、0.001質量%未満と少なすぎると、分散性が不安定になり成分分離が起き、成形体の成分の均一性が落ち、型離れが悪くなり、型を成形体から外すとき、成形体が崩れたり、発熱体自身に亀裂が入り、崩れが発生したり、基材、被覆材や数材と成形体との密着性が落ちたりして、発熱性能が充分に発揮できない。一方、0.25質量部を超えると、発熱性能が著しく落ち、これと相俟って、増粘度が1,000cP以上であると、実用的な発熱を得ることが困難になる。また、機器への付着が発生し易く、周辺の汚染が少なからず発生したり、所要の発熱温度や発熱時間の確保が困難になり、水または水溶液を相対的に多く添加しても、混合された発熱組成物から余剰水の排出性が悪く、ほとんどの離水防止安定剤が発熱組成物中に残り、著しく発熱性能を悪化させる。

【0045】離水防止安定剤の加え方としては固形分中に入れてもよいし、水溶液としてもよく、酸化促進剤の水溶液乃至分散液に加えるようにしてもよい。

【0046】また、特に繊維組成物の配合割合が、0.01質量部未満と少なすぎると、成形体の形状維持性、特に、耐衝撃性が不十分となって成形体が崩れ易くなり、一方、20質量部を超えると、成形性が悪くなると共に、発熱物質の絶対量が不足し、所要の発熱温度や発熱時間の確保が困難になる虞れがある。

【0047】加えて、本発明の発熱組成物を基材と被覆材の間に介装するにあたり、発熱組成物の片面または両面に鉄粉、炭素成分、吸水剤、吸水性ポリマー、結合剤、増粘剤または凝集助剤から選ばれた少なくとも一種を積層、或いは、散布し、使用時の発熱温度の立ち上が

りを速やかにしたり、使用時の温度特性を変化させてもよい。この場合、その積層、或いは、散布量は、温度特性を悪化させない範囲であれば特に限定されるものではないが、一般に  $1 \sim 300 \text{ g/m}^2$  の範囲とするのが望ましい。この吸水剤としてはパルプ、コットン、紙類、火山灰系物質、保水剤、吸水性ポリマーが一例として挙げられる。ここで、前記鉄粉として炭素成分でコーティングした鉄粉、或いは、鉄粉(A)と炭素成分(B)とこの(A)と(B)の合計量に対し5質量%以下の水を加えた混合物を使用してもよい。

【0048】上記発熱物質としては、酸素と反応して発熱するものであれば如何なるものでも使用可能であるが、一般的には金属が使用される。例えば、鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉またはマグネシウム粉、或いは、これらの一種以上の金属を含む合金の粉末、更に、これらのうちの一つ以上を含む混合金属粉などが用いられるが、特に、これらの金属粉の中では、安全性、取扱性、コスト、保存性及び安定性などの観点を総合して最も優れている鉄粉を用いることが望ましい。この鉄粉としては、鑄鉄鉄粉、アトマイズド鉄粉、電解鉄粉、還元鉄粉等を使用することができる。更に、これら鉄粉が炭素を含有しているものも有用である。

【0049】特に、鉄粉表面が0.3~3.0質量%の導電性炭素質物質で部分的に被覆された鉄粉は有用である。導電性炭素質物質としては、カーボンブラック、活性炭等が例示され、鉄粉としては還元鉄粉、アトマイズド鉄粉、スポンジ鉄粉が例示されるが、特に、導電性炭素質物質が活性炭で、鉄粉が還元鉄粉である場合が化学カイロには有用である。

【0050】この場合において、炭素成分で鉄粉をコーティングする方法としては、ボールミル、コンカルブレンダ等で、30分から3時間の被覆処理により陰極薄膜を形成する方法等が挙げられる。一例として、押圧型の混合機(ホソカワミクロン社製 AM-15F等)を用い、鉄粉100質量部に対し、炭素成分0.1~10質量部の割合とし、回転数500~1500rpmで、10~80分混練する方法等が挙げられる。

【0051】また、混合、押し出しのできるスクリー等で、鉄粉、炭素成分、水または塩水を混合、押し出した後、保水剤等の他の成分を加え、混合、押し出しを行い、炭素成分処理をした鉄粉を使用する発熱剤としてもよい。

【0052】また、鉄粉末、特に未処理鉄粉末または酸性塩の存在下の酸化反応中にガス、即ち、水素ガスの発生を防止するために、無機または有機アルカリ化合物または弱酸のアルカリ塩、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム及びプロピオン酸ナトリウムで処理し、場合によっては更に乾燥した鉄粉も水素発生を防止するために本発明で使用できる。硫酸塩及

び/または亜硫酸塩で処理した鉄粉も水素発生を防止するために本発明で使用できる。

【0053】上記炭素成分としては、カーボンブラック、黒鉛または活性炭などがその例として挙げられる。ココナツの殻、木材、木炭、石炭、骨炭などから調製された活性炭が有用であるが、動物産物、天然ガス、脂肪、油及び樹脂のような他の原料から調製されたものも本発明の発熱組成物に有用である。使用される活性炭の種類には制限はないが、優れた吸着保持能を有する活性炭がより好ましい。炭素成分の性能として、ヨウ素吸着性能が500~1200mg/g、メチレンブルー脱色力が50~300mg/g、より好ましくはヨウ素吸着性能が800~1200mg/g、メチレンブルー脱色力が100~300mg/gものが好ましい。本発明では上記炭素の混合物を使用することもできる。

【0054】本発明の発熱組成物の炭素成分は成形ができれば如何なる粒径でもよいが、150~600μmの粒径の炭素成分が2~85質量%であることが好ましい。

【0055】本発明の発熱組成物の有機系保水剤は成形ができれば如何なる粒径でもよいが、有機系保水剤の中で、好ましくは1000μm以下が50質量%以上、より好ましくは150μm以下の粒径が50質量%以上、更に、好ましくは150μm以下の粒径が65質量%以上であることが好ましい。

【0056】この有機系の繊維状物において、その寸法には特に制限はないが、通常は、巾10mm以下、長さ25mm以下程度のもの、より好ましくは巾5mm以下、長さ25mm以下のもの、更に好ましくは巾0.5mm以下、長さ0.2~10mm程度のものが用いられる。繊維状粉末物の場合にはその粒径が、500μm以下とするのが好ましく、500μmを超えると分散性が悪化する上、他の成分との親和性が低下するので好ましくなく、これらの観点から、0.1~350μmの範囲とするのが望ましい。

【0057】また、無機系の繊維状物、或いは、有機系の繊維状物において、繊維状物の場合にはその繊維径が300μm以下、特に0.5~150μmで、アスペクト比(繊維長さ/繊維径)が2~10000であるものが、分散性、取扱性、生産性等の観点から望ましい。

【0058】ここで、この有機系の繊維状物は、合成樹脂や合成繊維で形成された粉末や短繊維などを強力なせん断力によって繊維径を1μm以下にフィブリル化したものも好ましい。

【0059】即ち、繊維状物を強制的にフィブリル化し、このフィブリル化した繊維状物を配合し、これを水または水溶液と共に、混合または混練りすることによって、繊維状物が極めて微細な極細糸状となり、相互に絡み込むことによる繊維化が生じ、この極めて微細な繊維へ前記機能性組成物が絡み込まれることで、あたかも綿

状の繊維の隙間が発熱組成物で満たされた状態となる。

【0060】その結果、この繊維状物が繊維化した状態は極めて緻密で、成形性が至極良好になるため、発熱性材料をシート状に成形することが可能であり、粉体であることに起因する塵埃の発生をも防止できる上、繊維状物の配合割合は極めて少なく済む。

【0061】これらの繊維状物としては予めフィブリル化したもの、またはフィブリル化するものがある。フィブリル化するもの場合は、フィブリル化し易い無機系の繊維状物や有機系の繊維状物であると、これを単に配合し、均一に混合し、均一に混合した後、せん断力が掛かるように混練したり、或いは、例えばロール圧が掛かるように混練することによって当該繊維状物を簡単に、且つ、確実にフィブリル化することができるので最も望ましい。フィブリル化し易いかどうかは糸状体中のフィブリルの結晶性に起因する。

【0062】ところで、連続した長い糸状体が、急速に大きな引張応力または剪断応力を受けて縦方向に裂開して更に1 $\mu$ m程度以下ほどの小さな毛羽を発生する現象をフィブリル化というが、上記のシート化剤のうち、フィブリル化し易いものが前記シート化剤として最適である。

【0063】このフィブリル化し易い無機系の繊維状物や有機系の繊維状物としては、具体的には、例えば、アスベスト、繊維状カルボキシメチルセルロース、セルロース及びセルロース誘導体であるビスコースレーヨンやアセテート繊維、バクテリアセルロースなどのバイオ系の繊維またはポリ4フッ化エチレン樹脂等のポリフッ化エチレン等が挙げられる。

【0064】ところで、前記バクテリアセルロースとしては、特開昭59-120159号公報、特開昭60-79291号公報、特開昭63-199201号公報または特開平6-341093号公報等に開示されているものが挙げられる。

【0065】この場合、繊維状物がフィブリル化し易いものはより望ましい。即ち、繊維状物がフィブリル化し易いものまたはフィブリル化したものであると、この繊維状物を配合し、これらを酸化反応に必要な量以上で余剰量が制御された量の水または水溶液と混合または混練りすることによって、繊維状物が極めて微細な極細糸状となり、相互に絡み込むことによる繊維が生じ、この極めて微細な繊維へ前記発熱組成物が絡み込まれることで、あたかも綿状の繊維の隙間が発熱組成物で満たされた状態となることを見出した。そして、この繊維状物が繊維化した状態は極めて緻密である為、発熱組成物を成形することが可能であり、粉体であることに起因する塵埃の発生をも防止できる。しかも、繊維状物の混合比率は極めて少なく済む。

【0066】該炭素成分及び有機系保水剤及び繊維状物以外の固形成分においても同様に成形できれば、如何な

る大きさでもよいが、好ましくは、その大きさは少なくとも70質量%以上が600 $\mu$ m以下であり、更に少なくとも50質量%、好ましくは70質量%、より好ましくは80質量%、最も好ましくは90質量%が200 $\mu$ m以下であり、150 $\mu$ m以下の平均粒度を有することが好ましい。これにより、排水性がよく、形状形成にも優れたシャーベット状発熱組成物に形成される。前記固形成分の大きさが200 $\mu$ mより大きい粒径のものが50質量%よりも多くなると、印刷性や形状保持が低下する。

【0067】上記酸化促進剤としては発熱物質の酸化促進ができるものであれば如何なるものでもよい。塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第二銅、塩化マンガン、及び塩化第一銅等の金属ハロゲン化物や、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硫酸マンガンといった金属硫酸塩類、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の硝酸塩、酢酸ナトリウム等の酢酸塩が一例として挙げられる。また、上記金属や他の金属の炭酸塩、及び他の塩も使用することができる。これらは単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【0068】上記水としては適当なソースからのものでよい。その純度及び種類等には制限はない。

【0069】上記離水防止安定剤としては、発熱組成物の成分を分散させ、水の分離を防止し、安定に分散保持できれば如何なるものでもよく、無機系、有機系何れでもよく、例えば、水溶性高分子(OH基、カルボキシル基、スルホン基の何れか一種以上を有するもの等)、糖質類(単糖類、オリゴ糖類、多糖類)、凝集剤、水分散エマルジョン系等が一例として挙げられるが、水に親和性のあるものが好ましい。更に、添加する離水防止安定剤は単一の種類または複数の種類の離水防止安定剤を同時にまたは別々に添加しても構わない。

【0070】また、上記離水防止安定剤の配合方法は如何なる方法でもよいが、固形、水溶液及びエマルジョンの中から選ばれた少なくとも一種の形で配合されるのが好ましい。

【0071】水溶性高分子化合物としては、天然高分子、半合成品、合成品が挙げられる。天然高分子として、デンプン系(デンプン誘導体)、シロップ系、マンナン系、海藻類、植物粘質物、微生物による粘質物、タンパク質系、多糖類系等が挙げられるが、具体的には、かんしょデンプン、ポテトスターチ、ばれいしょデンプン、タピオカデンプン、コーンスターチ、小麦デンプン、米デンプン等の生デンプン、デキストリン、焙焼デキストリン、酵素変性デキストリン、シクロデキストリン、ジアルデヒドデンプン、 $\alpha$ 化デンプン、化工用デンプン、酸化デンプン、エステル化デンプン、エーテル化デンプン、カチオン化デンプン、架橋デンプン等の変性

デンプン、 $\alpha$ スターチ、ヒドロキシプロピルスターチ、  
 プリティッシュゴム、コーンシロップ、結晶性ソルビトール  
 シロップ、非結晶性ソルビトールシロップ及びこれらの  
 の混合物、こんにゃく、ふのり、寒天（ガラクトン）、  
 アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピ  
 レングリコールエステル、カラギーナン、トロロアオ  
 イ、トラガントゴム（ガム）、アラビアゴム、ローカス  
 ト、ピーンガム、グアーガム（ガーガム）、クインスシ  
 ートトガム、タマリンドシートトガム、メスキッドガ  
 ム、ガッチガム、サクラガム、アラビノガラクトン、デ  
 キストラン、レバン、にかわ、ゼラチン、カゼイン、コ  
 ラーゲン、アルブミン、ペクチン、キサンタンガム、ブ  
 ルラン、キトサン、ウエランガム、キチン及びこれらの  
 誘導体（カゼインナトリウム等）、スクロース（砂  
 糖）、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム等のアルギン  
 酸塩、カラギーナン、糖蜜、ブドウ糖、グルコース、ソ  
 ルビトールなどが一例として挙げられる。

【0072】半合成品としては、セルロース系とデンプ  
 ン系が挙げられるが、セルロース系としては、ビスコー  
 ス、メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（E  
 C）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボ  
 キシメチルセルロース（CMC）、カルボキシメチルセ  
 ルロースナトリウム、カルボキシメチルエチルセルロ  
 ース（CMEC）、酢酸エチルセルロース、ヒドロキシ  
 プロピルセルロース（HPC）、ヒドロキシプロピルメチ  
 ルセルロース、エチルセルロース、カチオン化ガム、セ  
 ルロースエーテルなどが一例として挙げられる。デンプ  
 ン系としては可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプ  
 ン（CMS）、カルボキシル化デンプン、カチオンデンプ  
 ンなどが一例として挙げられる。

【0073】合成品としては、ポリビニルアルコール  
 （ポバール）、ポリビニルピロリドンやポリビニルピリ  
 ジン等の異節環状物、ポリエチレンイミン、ポリカルボ  
 ン酸（ポリ（メタ）アクリル酸、ポリイタコン酸など）  
 及びこれらの共重合体及びこれらの塩（ナトリウム、カ  
 リウムなどのアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウ  
 ム、アルミニウムなどのアルカリ土類金属によりカルボ  
 キシル基の部分または全部が置換した水溶性性金属塩、  
 アンモニウム塩など）、ポリエチレンオキサイド、ポリ  
 エチレングリコール、ポリビニルメチレンエーテルなど  
 のポリオキシアルキレン、ポリマレイン酸共重合体、メ  
 トキシエチレン無水マレイン酸共重合体、イソブチレン  
 -無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン、（メ  
 タ）アクリルアミド（共）重合体、ポリビニルスルホン  
 酸ソーダ、ステアリン酸塩、ユリア・メラミン樹脂、ポ  
 リ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、ポリビ  
 ニルアセタール、ポリウレタン、水溶化ウレタン、アク  
 リルスルホン酸系高分子物質、ポリN-ビニルアセトア  
 ミド、シアノアクリレート類の共重合体等の水溶化エポ  
 キシ樹脂及びこれらの塩（ナトリウム、カリウムなどの

アルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム、アルミニ  
 ウムなどのアルカリ土類金属によりカルボキシル基の部  
 分または全部が置換した水溶性性金属塩、アンモニウム  
 塩など）及び誘導体、グリセリン等が一例として挙げら  
 れる。更に、これらの二種以上の混合物等が一例として  
 挙げられる。

【0074】水分散エマルジョン系としては、エマルジ  
 ヨン形式で粒子結合性があれば如何なるものでもよいが  
 通常、粘着剤（接着剤）となる高分子化合物をエマルジ  
 ヨン化したものが使用される。例えば、水系粘着剤やタ  
 ッキファイアエマルジョン等が一例として挙げられる。  
 上記水系粘着剤としては、水系エマルジョン樹脂にタ  
 ッキファイア（粘着付与樹脂）エマルジョンや酸化防止エ  
 マルジョン、増粘剤エマルジョン等を加え粘着性エマル  
 ジョンとしたものが一例として挙げられる。

【0075】上記水系エマルジョン樹脂としては、アク  
 リル系重合体のエマルジョン：主構成成分としてはアクリ  
 ル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル（以  
 下（メタ）アクリル酸とする）で、そのモノマーとして  
 は（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリ  
 ル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステ  
 ル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、  
 （メタ）アクリル酸グリシジルエステル、（メタ）アク  
 リル酸2-ヒドロキシエチルエステル、（メタ）アクリ  
 ル酸長鎖アルキルエステル（アルキル基の炭素数が9～  
 13で、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ド  
 デシル、イソドデシル、トリデシル、イソトリデシル等  
 が一例として挙げられる。）等が一例として挙げられ  
 る。更に、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等の酢酸ビニル  
 系エマルジョン、その誘導体である酢酸ビニル-エチレ  
 ン共重合体（EVA）エマルジョン等の酢酸ビニル-  
 エチレン系エマルジョン、酢酸ビニル-アクリル酸エス  
 テル共重合体エマルジョン等の酢酸ビニル-アクリル酸  
 エステル系エマルジョン、酢酸ビニル-ビニルエステル  
 共重合体エマルジョン等の酢酸ビニル-ビニルエステル  
 系エマルジョン、及び酢酸ビニル-ビニルエーテル共重  
 合体エマルジョン等の酢酸ビニル-ビニルエーテル系エ  
 マルジョンなどが一例として挙げられ、ポリウレタンエ  
 マルジョン等のウレタン系エマルジョン、スチレン-ブ  
 タジエン共重合体エマルジョン等のスチレン樹脂系エマ  
 ルジョン、硬化型酢酸ビニルエマルジョン、エポキシ樹  
 脂系エマルジョン、天然ゴムや合成ゴムなどのゴムラテ  
 ックスが一例として挙げられる。この合成ゴムラテック  
 スとしては、例えばニトリルゴムラテックス、ポリブタ  
 ジエンラテックス、スチレン-ブタジエンラテックス、  
 クロロブレンゴムラテックス、スチレン-イソブレンゴ  
 ムラテックス等が一例として挙げられる。これらの共重  
 合はもとより、その他の成分を共重合させることもでき  
 る。その他の共重合成分とはアルキルの炭素数が14以  
 上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、酢酸ビニ

ル等のビニルエステル類、スチレン等の芳香族ビニル化合物類、アクリルニトリル等のニトリル系単量体、アクリルアミド等のアミド系単量体類、(メタ)アクリル酸やマレイン酸や無水マレイン酸等のカルボン酸系単量体類が一例として挙げられる。

【0076】タッキファイヤエマルジョンとしては、ロジン類系樹脂エマルジョン、テルペン系樹脂エマルジョン、フェノール系樹脂エマルジョン、アルキルフェノール系樹脂エマルジョン、クマロン樹脂エマルジョン、石油樹脂エマルジョン等が一例として挙げられる。

【0077】ロジン類としては、ガムロジン、ウッドロジン、トールオイルロジン、不均化ロジン、水添ロジン、重合ロジン等及びそれらのロジンエステル、ロジン変性マレイン酸樹脂、エステル型ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン-アクリル酸共重合体などのロジン誘導体が一例として挙げられる。

【0078】これらから選ばれた一種の単独、または二種以上の組み合わせが一例として挙げられる。更に、これらに分散剤、ゲル化安定剤を組み合わせてもよい。

【0079】水分散エマルジョン系の場合は固形成分を以て、配合量を定める。

【0080】分散剤としては、界面活性剤等が一例として挙げられる。

【0081】ゲル化安定剤としては、合成ケイ酸アルカリ土類金属塩(例えば、マグネシウム塩、カルシウム塩、サポニン等の植物起源の配糖体、アクリルアミド、ポリアクリル酸塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩)、天然ゴム等が一例として挙げられる。ゲル化安定剤を加えることにより、水分離による組成物の崩壊を長期にわたり防止できる。

【0082】これらを含む、塗料や粘着(接着)剤等も同様に使用できる。

【0083】凝集剤としては、凝集効果があれば如何なるものでもよいが、アニオン性凝集剤としては、ポリアクリル酸ソーダ、アクリルアミドとアクリル酸ソーダの共重合体、ポリアクリルアミド部分加水分解物等が使用できる。また、カチオン性凝集剤としては、ポリビニルイミダゾリン、ポリアルキルアミノ(メタ)アクリレート、ポリアクリルアミドのマンニヒ変性物等が挙げられ、ノニオン性凝集剤としては、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が一例として挙げられる。

【0084】上記ゲル化安定剤の数平均分子量は100,000以上が好ましく、高すぎると粘度上昇を起こすため、100,000~1,000,000程度がより望ましい。

【0085】上記保水剤としては、有機質系保水剤として、木粉、バルブ粉や活性炭、おがくず、多くの綿毛を有する綿布、綿の短繊維、紙屑、植物質材料及び毛細管機能と親水性とを有する植物性多孔質材料等が一例として挙げられる。また、無機系保水剤として、活性白土、

ゼオライト等の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、バーライト、クリストバライト、パーミキュライト(ヒル石)、シリカ系多孔質物質、珊瑚礁物質、シリカ粉、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩、ケイ石、ケイソウ土、アルミナ、マイカ粉やクレイ等のケイ酸質、タルク等の苦土ケイ酸質、シリカ粉、オブライイト、火山灰系物質(テラバルーン(火山ガラスを急速加熱したもので、独立気泡を有する微細な中空発泡体)、シラスバルーン、タイセツバルーン)等が一例として挙げられる。シラスバルーンの原料としては、軽石凝灰礫岩からなる降下軽石などの火山噴火物で、通常、その組織は $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。(アルミナシリケート)の他、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ などを含有するセピオライトに代表される含水ケイ酸マグネシウム質粘土鉱物(以下、粘土鉱物という)、具体的には含水マグネシウムシリケートを主成分とするセピオライト、シロタイル、ラフリナイト、ファルコンドアイト、含水マグネシウムアルミニウムシリケートを主成分とするバリゴルスカイト等があり、これらの一種または二種以上の混合物を用いる。また、通称で、マウンテンコルク、マウンテンウッド、マウンテンレザー、海泡石、アタパノレジャイト等と呼ばれる鉱物がこれに当る。尚、これら有機系保水剤及び無機系保水剤の保水力の増加、形状維持力の強化等のため、焼成及び/または粉碎等の加工処理をしたものもよい。特に、有機系の保水剤は発熱体を封入した包材(外袋)の膨らみを押さえる働きがあるので有用である。

【0086】吸水性ポリマーとしては、水や金属の塩化物水溶液を円滑に、且つ、大量に吸水する高分子材料であれば如何なるものでもよい。水を吸収して結合性を発現するものでもよい。イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体、デンプン-アクリル酸塩グラフト重合体、ポリアクリル酸塩架橋物、アクリル酸塩-アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸塩-アクリルアミド共重合体、ポリアクリルニトリル架橋物の加水分解物、デンプン-ポリアクリロニトリル共重合体、架橋ポリアルキレンオキシド、ビニルエステル-エチレン系不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、自己架橋ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール系重合体と環状無水物との反応生成物、ポリアクリル酸塩架橋物、N-ビニルアセトアミド架橋体等から選ばれた一種または二種以上の混合物が一例として挙げられる。更に、これらを界面活性剤で処理したり、これらと界面活性剤とを組み合わせると親水性を向上してもよい。

【0087】この吸水性ポリマーとしては、自重の倍以上、水を吸収してゲル化するものであれば特に限定されるものではないが、特に、架橋結合を導入して水に対する溶性を制御した吸水性ポリマーが望ましい。特に、50倍以上の吸水力を有するのがより好ましい。また、環

状無水物、それから導かれる酸及びその塩を有しない吸水性ポリマーを使用した発熱体を気密袋（外袋）で保存した場合、この気密袋の膨らみが著しく小さくなり、発熱体の商品価値が著しく上がる。

【0088】上記疎水性高分子化合物としては組成物中の水抜けをよくするため、水との接触角が $40^\circ$ 以上、より好ましくは $50^\circ$ 以上、更に好ましくは $60^\circ$ 以上の高分子化合物であれば如何なるものでもよい。形状も特に制限はなく、粉体状、粒状、顆粒状、錠状等が一例として挙げられるが、粉体状、粒状、顆粒状が好ましい。ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタル酸等のポリエステル、ナイロン等のポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレンやポリトリフルオロエチレンやポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリメタアクリル酸メチルやポリアクリル酸メチル等のアクリル酸樹脂が一例として挙げられる。

【0089】上記有機ケイ素化合物としては、少なくとも $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 及び／または $\text{Si}-\text{N}-\text{R}$ 及びまたは $\text{Si}-\text{R}'$ の結合を持つ化合物であれば、モノマー、低縮合物、ポリマー等、如何なるものでもよいが、メチルトリエトキシシラン等のメチルトリアルコキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン等の有機シラン化合物、ジメチルシリコーンオイル、ジフェニルシリコーンオイル等のポリオルガノシロキサン（ポリシロキサン樹脂）、ヘキサオルガノシクロトリシロキサン等の環状シロキサンまたはそれらを含有するシリコーン樹脂組成物等が一例として挙げられる。ここで、 $\text{R}$ 及び $\text{R}'$ は8個までの炭素原子を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ヘキサジエニル基などのアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、ステリル基などのアラキル基、シクロアルキル基、及びクロロメチル基やヒドロキシメチル基のように、これらの水素原子がハロゲン原子等の他の原子または水酸基、アミノ基、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、アミノキシ基、アミド基等の他の基で置換された基が一例として挙げられる。組成物の成形体表面に設けられれば、成形体からの水分の散出防止になる。

【0090】上記pH調整剤としては、アルカリ金属の弱酸塩、水酸化物など、或いは、アルカリ土類金属の弱酸塩、水酸化物などがあり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ などが一例として挙げられる。

【0091】上記水素発生抑制剤としては、水素の発生を抑制するものであれば如何なるものでもよいが、硫化カルシウム等の金属硫化物、酸化剤、アルカリ性物質、イオウ、アンチモン、セレン、リン及びテルルからなる群より選ばれた少なくとも一種または二種以上からなるものや、上記pH調整剤が一例として挙げられる。発熱剤である金属粉に予め混合しておくと、添加量を減らせて、より効果がある。

【0092】ここで、前記酸化剤としては、硝酸塩、亜硝酸塩、酸化物、過酸化物、ハロゲン化酸素酸塩、過マンガン酸塩、クロム酸塩等があり、 $\text{NaNO}_3$ （ $\text{NaNO}_3$ は $\text{NaNO}_3$ とする。以下同様とする。） $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{KNO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaMnO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{ClO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ClO}_4$ 等が一例として挙げられる。

【0093】また、前記アルカリ性物質としては、ケイ酸塩、硼酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{NaBO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{KBO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 等が一例として挙げられる。

【0094】水素発生抑制剤を組み合わせる使用する場合、アルカリ弱酸塩－アルカリ弱酸塩の組み合わせ、即ち、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ － $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ － $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ や、酸化剤－アルカリ弱酸塩の組み合わせ、即ち、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ － $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaNO}_2$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ － $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ － $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ － $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ － $\text{NaSiO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ － $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ － $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaClO}$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ － $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaClO}$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$ － $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$ － $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{S}$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{S}$ － $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等が一例として挙げられる。

【0095】水素発生抑制剤の使用量は各水素発生抑制剤の合計量で、鉄粉に対して好ましくは0.01～12.0質量%、より好ましくは0.05～8質量%、更に、好ましくは0.5～2.0質量%である。0.01質量%未満では水素発生抑制効果に乏しく、12.0質量%を超えると水素発生の抑制効果はあるが、発熱温度が低下するので適当ではない。添加方法としては、作

業性、混合の均一性から、水溶液として添加した方が好ましいが、水とは別個に固形として加えても、水素抑制効果に関しては水溶液の場合とほとんど変わらない。

【0096】過酸化物、ハロゲン化酸素酸塩等の酸化剤については、発熱剤への添加により、接触分解を起こすから、予め該酸化剤の水溶液を鉄粉に浸漬処理した場合の方が水素抑制効果はある。

【0097】亜硝酸塩、硝酸塩については、発熱剤に添加した場合、アンモニアガスの発生がある。従って、亜硝酸塩、硝酸塩の水溶液により予め鉄粉を浸漬処理し

て、次いで、中和処理した場合の方が簡単にアンモニア臭を除去できるため、直接添加した場合より好ましい。

【0098】上記界面活性剤としては、アニオン、カチオン、ノニオン、両性イオンを含む界面活性剤を包含する。しかしながら、ノニオン界面活性剤が好ましい。また、エチレンオキシドやエチレングリコール、プロピレンオキシド、プロピレングリコール及びそれらを含む重合体も同様にして添加物として有用である。

【0099】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ヒマシ油・エチレンオキシド付加物、ノニルフェノールまたはオクチルフェノールのエチレンオキシド付加物等のアルキルフェノール・エチレンオキシド付加物、中級アルコールまたは高級アルコールのエチレンオキシド付加物、多価アルコールのモノ、ジ、トリ、テトラ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エーテル・エステル、高級アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0100】その他の界面活性剤の具体例としては、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、或いは、リン酸エステル塩型の界面活性剤、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルナトリウム塩等の界面活性剤、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸やその金属塩、低重合度ポリカルボン酸の塩、例えば、低重合度ポリアクリル酸ソーダ、低重合度ポリアクリル酸ブチル、低重合度ポリメタアクリル酸ソーダ、更に、スルホン化ポリスチレン等の界面活性剤やシリコンが一例として挙げられる。

【0101】これらの内の一種単独または二種以上の混合物を用いることができる。また、これらを含む市販の合成洗剤を用いることもできる。

【0102】上記消泡剤としてはポリリン酸ナトリウム等の通常のpH調整剤の他、この分野で用いられるものが用いられる。

【0103】上記遠赤外線放射物質としては、遠赤外線を放射するものであれば如何なるものでもよいが、セラ

ミック、アルミナ、ゼオライト、ジルコニウム、シリカ等が一例として挙げられ、これらの内の一種単独または二種以上の混合物を用いることができる。

【0104】上記マイナスイオン発生物質としては、直接、間接を問わず、結果としてマイナスイオンは発生すれば如何なるものでもよいが、トルマリン等の焦電物質、ケイ素元素を主成分とする物質（ポリジメチルシロキサン等のシリコーン樹脂、シリコーンゴム等）、花崗岩、ヘルグロン石、トロゴム石、ベグマタイト（ミネオンヘルス（住商ブラケム社製）、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、ロッシェル塩、硫酸グリシン、リン酸カリ、プロピオン酸カルシウムストロンチウムなどの強誘電体、マイナスイオン化された $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、励起剤等が一例として挙げられ、これらの内の一種単独または二種以上の混合物を用いることができる。また、水酸基を有するものを併存させたり、基材等が保持するものは更に効果がある。

【0105】上記励起剤（放射線を放出する粉末）としてはウランやトリウム等の放射性元素を含んだ放射性鉱石、即ち、放射線を放出する天然鉱石であるデービッド鉱石、プランネル石、センウラン鉱、ニンギョウ石、リンカイウラン石、カルノー石、ツァムン石、メタツァムン石、フランセビル石、トール石、コフィン石、サマルスキー石、トリウム石、トロゴム石、モズナ石、長石、花崗岩、堆積岩等が一例として挙げられる。上記励起剤の粉末とトルマリン等を混合し、トルマリン等を励起してマイナスイオンを発生させてもよい。または、ウランやトリウムまたはこれらの放射性元素を含んだ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等のセラミックスを主成分するものも挙げられる。

【0106】上記焦電物質としては、ドラバイト（苦土電気石）（ $\text{X}=\text{Mg}$ ）、ショール（鉄電気石）（ $\text{X}=\text{Fe}, \text{Mn}$ ）、エルバイト（リチア電気石）（ $\text{X}=\text{Li}, \text{Al}$ ）、ルベライト、ピンク、バライバ、及びインデコライト、ウォーターメロン等のトルマリンが一例として挙げられ、これら、ドラバイト、ショール、エルバイト等の一種単独または二種以上の混合物を用いることができる。

【0107】上記骨材としては、発熱組成物の多孔質化に有用であれば如何なるものでもよく、活性白土、活性炭、木炭、ベントナイト、バーライト、シリカーアルミナ粉、シリカーマグネシア粉、カ焼マグネシア、カオリン、コロイドダルシリカ、アタバルジャイト、軽石、ゼオライト、マグネシア粉、沈殿アルミナ粉、活性アルミナ、炭酸カルシウム、シリカゲル、クリストバライト、バーミキュライト、シリカ系多孔質物質、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩、ケイ石、ケイソウ土、アルミナ等の酸化アルミナ類、マイカ粉やクレー等の酸化アルミケイ

酸質、タルク等の苦土ケイ酸質、シリカ粉、発泡ポリエステル及びポリウレタンのような発泡合成樹脂、木粉、バルブ粉、メタシリケート、ジルコニウム、セラミックス、オブライト、セメント類、例えば、ポルトランドセメント、マグネシアセメントなど、ケイ酸塩類、例えば、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリなど、リン酸塩類、例えば、リン酸亜鉛セメント、リン酸アルミニウムなど、硫酸塩類、例えば、石こう、リン酸三カルシウム及びケイアルミン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸バリウムなど、鉄酸化物類、ケイ酸系のガラスバルーン、シリカ 10 バルーン、フライアッシュバルーン、バーライト、バーミキュライトなど、非ケイ酸系のアルミナ、ジルコニア、カーボンなどのバルーンなどの無機質バルーン等が一例として挙げられる。

【0108】前記結合剤としては、ケイ酸ソーダ、アルギン酸ナトリウム、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等が一例として挙げられる。

【0109】また、固形分50質量%以上であれば、有機質繊維状物質（例えば羊毛、綿、麻など天然繊維、各種有機合成繊維）、各種形状のリグノセルロース（繊維 20 状、棒状、粉状、鱗片状など）を混合しても差支えない。

【0110】前記増粘剤としては、コーンスターチ、 $\alpha$ -スターチ、ベントナイト等、通常増粘剤として使用されているものが一例として挙げられる。

【0111】前記賦形剤としては、カゼインナトリウム等、通常賦形剤として使用されているものが一例として挙げられる。

【0112】前記凝集助剤としては、コーンシロップ、マンニトシロップ等、通常賦形剤として使用されているものが一例として挙げられる。 30

【0113】前記可溶性粘着性素材としては、ポリビニルピロリドン等、通常賦形剤として使用されているものが一例として挙げられる。

【0114】前記肥料成分としては、骨粉、鉍物質肥料等の天然肥料、尿素、硫安、塩安、過磷酸石灰、重過磷酸石灰、塩化カリウム、硫酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム等の化学肥料の単独、或いは、これらを適宜の配合割合で混合した配合肥料等を用いることができるが、窒素、リン酸、カリウムの3要素を適当に含んでなるものが好ましい。更には、雑菌の繁殖制御作用、土質中和改良作用その他の効果を持つ、木炭、灰分等を加えたものであってもよい。 40

【0115】上記発熱助成剤としては、金属粉、金属塩、金属酸化物などがあり、Cu、Sn、Ni、Cr、Mn、CuCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、CuO、MnO<sub>2</sub>、MgO、CaO、二酸化マンガン、酸化第二銅、四三酸化鉄やこれら元素を含有する化合物、またはそれらの混合物等が一例として挙げられる。

【0116】上記発泡剤としては、ガスを発生し、発泡できるものであれば如何なるものでもよい。単一の物質であって、加熱により分解してガスを発生させる分解型発泡剤、2つ以上の物質を互に反応させることによってガスを発生させる反応型発泡剤などがある。分解型発泡剤には特に制限はないが、無機系分解型発泡剤が好適に用いられる。この代表例として重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムなどが挙げられる。また、反応型発泡剤にも特に制限はないが、次のようなものが好適に用いられる。即ち、代表例として炭酸塩類、重炭酸塩類、或いは、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの軽金属類とスルファミン酸、クエン酸などの酸性物質との組み合わせがある。また、例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、ケイ素などの軽金属類と苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化カルシウム、炭酸ソーダなどの塩基性物質との組み合わせがある。更に、また、例えば、カルシウムカーバイドのようなものがあり、このものは水の存在下でアセチレンガスを発生させる。これらの反応型発泡剤は何れも特に加熱をしなくても発泡するが、加熱することを妨げない。

【0117】上記繊維状物としては無機系の繊維状物及び/または有機系の繊維状物等が挙げられる。無機系の繊維状物としては、ロックウール、ガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、金属繊維などの短繊維が挙げられる。有機系の繊維状物としては、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、繊維状カルボキシメチルセルロース、セルロース及びセルロース誘導体であるビスコースレーヨンやアセテート繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、バクテリアセルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン樹脂等のポリフッ化エチレンまたはエチレン-酢酸ビニル共重合体で形成された粉末または短繊維が挙げられる。繊維状物がフィブリル化し易い無機系の繊維状物及び/または有機系の繊維状物も含まれる。前記繊維状物質には結合剤が付与されていてもよい。

【0118】また、上記繊維状物としては、酸化に必要な水分量を配合し、前記発熱組成物を空気との接触が良好な状態で発熱体化できるものであれば、混合前にフィブリル化されようが、混合中にフィブリル化されようが何れでもよく、また、無機系繊維状物、或いは、有機系繊維状物の何れでもよく、特に限定されるものではない。

【0119】紙類等のバルブを含有する成分及びまたは70%以上のセルロースを含有する成分を用いることにより、漆喰調発熱組成物を得ることができる。

【0120】上記有機系繊維状物質としては、バルブ、 50 紙、不織布、織物、天然繊維、合成繊維及びそれらの粉

砕品が使用でき、それらから選ばれた少なくとも一種が挙げられる。その寸法には特に制限はないが、通常は、巾10mm以下、長さ25mm以下程度のもの、より好ましくは巾5mm以下、長さ25mm以下のもの、更に好ましくは巾0.5mm以下、長さ0.2~10mm程度のものが用いられる。粉碎紙、粉碎不織布、粉碎織物としては、紙状物、不織布状物、織物状物が粉碎や叩解等により小片化されて親水性があればよく、それらを構成する原料としては、パルプ、ビスコースレーヨン、綿、麻、羊毛からなる生物系物質等ならびにこれらの混合物が一例として挙げられる。

【0121】パルプとは植物組織から機械的、或いは、化学的に取り出した繊維の集合体である。また、パルプを含有する成分とは上記パルプ、それから作られる紙等及びそれらを含有するものである。

【0122】前記合成繊維としては、例えばポリアクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド及びポリビニルアルコールなどの繊維ならびにこれらの混合物が一例として挙げられる。これらの中でもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルなどを原料にした紙等や繊維が一般的に好ましい。

【0123】前記無機系繊維状物としては、ロックウール、ガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、金属繊維などの短繊維が挙げられる。また、前記有機系の繊維状物としては、パルプ粉、粉碎紙、粉碎不織布、粉碎織物、天然繊維及び合成繊維が使用でき、それらから選ばれた少なくとも一種が挙げられる。粉碎紙、粉碎不織布、粉碎織物としては、紙状物、不織布状物、織物状物が粉碎や叩解等により、小片化されて親水性があればよく、それらを構成する原料としては、パルプ、ビスコースレーヨン、綿、麻、羊毛からなる生物系物質等ならびにこれらの混合物が一例として挙げられる。

【0124】これらの中でもパルプ、綿などを原料にした紙等や繊維が特に好ましい。尚、粘稠性を著しく発現させず、膨らみが20%以内に収まれば、その他の保水剤や結合剤を加えてもよい。即ち、結合剤付き繊維状物としてはトイレットペーパー、ティシュペーパー、新聞紙や古紙等が一例として挙げられる。

【0125】合成樹脂や合成繊維で形成された粉末や短繊維としては、具体的には、例えばポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、繊維状カルボキシメチルセルロース、セルロース及びセルロース誘導体であるビスコースレーヨンやアセテート繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、バクテリアセルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポ

リ4フッ化エチレン樹脂等のポリフッ化エチレンまたはエチレン-酢酸ビニル共重合体で形成された粉末または短繊維が一例として挙げられる。

【0126】次に、本発明の発熱体について詳細に説明する。本発明の発熱体の特徴は、前記発熱組成物が少なくとも一部が通気性を有する収納袋内に積層、封入されてなり、且つ、前記発熱組成物の水分の一部を系外へ出すか、収納袋に吸収させてなることを特徴とする発熱体であり、または、前記発熱組成物が数材上に積層され、または数材間に設けられ、更に、包材に封入され、包材が基材と被覆材から構成された発熱体であり、本発明の発熱組成物をシート状包材内に積層、封入し、発熱組成物の水分の一部を前記シート状包材、基材及び/または被覆材または数材等に吸収させるか、積層時及び/または積層後、空間放置による水分揮散させるか、数材等に積層時及び/または積層後、吸引脱水や加圧吸引脱水、遠心脱水、加圧脱水により余剰水を発熱組成物系外へ移行させるか、保水剤等吸水物質を該発熱組成物に積層または散布等により接触設置させて吸水物質へ余剰水を移行させることで発熱組成物系外へ移行させるか、または、これらの組合せにより、水分の一部を発熱組成物の外へ出し発熱可能な構成にした発熱体である。

【0127】本発明の発熱体において、前記収納袋または包材が、フィルム状、シート状乃至不織布状の基材と、フィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材とからなり、この基材と被覆材のうち少なくとも一方、或いは、一部が通気性を有するものが望ましい。更に、吸水性を有するものが望ましい。

【0128】本発明の発熱体で用いられる基材、被覆材または数材等の素材は単一層のものと、厚み方向に複数層を積層したものとが含まれる。この場合において、積層とはヒートセット、接着、粘着、ラミネーションなどによって層同志が全面的に、或いは、部分的に接合されていたり、或いは、各層が単に重ね合わされ、例えば、周縁部や中央部などの局部で層同志がヒートシール、ホットメルト系接着剤、或いは、粘着剤等で接合されていることをいう。

【0129】本発明の発熱体は、このようにフィルム状、シート状乃至不織布状の1箇所の所定領域に膜厚の薄い本発明発熱組成物を積層させた後、この発熱組成物を覆うようにフィルム状、シート状乃至不織布状の被覆材を被せ、基材と被覆材とを発熱組成物を介して貼り合わせる。無論、品質及び信頼性を一層向上させるために、基材と被覆材とを発熱組成物の周囲部において、粘着、熱接着または熱融着によって封着するのが望ましい。この時、加圧及び/または加熱を適宜使用してもよい。

【0130】本発明の少なくとも前記被覆材、発熱組成物、該発熱組成物上に積層または散布されたものから選ばれた少なくとも一種の表面の一部または全部に通気性

10

20

30

40

50

ポリマーをメルトブロー、塗布、スプレー、コーティング等で設け、前記被覆材、発熱組成物、該発熱組成物上に積層または散布されたもののそれぞれの間の固定をより確実にしてもよい。また、該被覆材の場合、工程における設置以外に、予め、通気性ポリマーが設けられた被覆材を使用することもできる。

【0131】また、本発明においては、前記基材、被覆材、数材の少なくとも一種の上に、粘着剤及び／またはヒートシール材である接着剤系ポリマーを設け、少なくとも、この基材と被覆材の間に介在された発熱組成物層の周縁部を粘着剤及び／または接着剤系ポリマーを使い、粘着、熱接着、熱融着（ヒートシール）等を行うことにより封着することができる。

【0132】ここで、基材、被覆材、数材等の素材としては、高分子材料からなる発泡、或いは、非発泡のフィルム、シートまたは不織布等が挙げられ、更に、積層型の基材、被覆材または数材を構成する場合には、この一部を通気性を有するフィルムまたはシートで構成することができる。この通気性を有するフィルム、シートまたは不織布等としては、発泡または非発泡のフィルムまたはシート、紙類、合成繊維、天然繊維の不織布、織布または多孔質フィルム・シート、布、各種合成樹脂フィルム及びこれらの複合シートなどを用いることができる。布としては、織布、絹布、不織布などを用いることができる。布を構成する繊維としては天然繊維、ビスコース繊維などの天然素材を用いた再生繊維、半合成繊維、合成繊維及びこれらのうちの二種以上の混合物などを用いることができる。また、合成樹脂フィルムでは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニルなどのフィルムに針、レーザーなどで細孔を設けて通気性を持たせたものが挙げられる。これらは単独で、または適宜組み合わせで使用されるが、被覆加工性の面からは支持体と接する側には融点が高い繊維またはフィルムを配した被覆材などが好ましい。特に、吸水性を有するフィルム、シート、不織布等が有用である。

【0133】基材、被覆材または数材を構成する素材の高分子の一例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物またはエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリカーボネート、芳香族、或いは、脂肪族のポリアミド、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、塩化ビニル-塩化ビニリデン系樹脂、ポリイミド、塩酸ゴム、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂、ポリアミノビスマレイミド、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリオキシベンジル等の高分子材料や紙、バルブ、織

維、綿等の天然材料またはこれらの組み合わせによる織物、織布、不織布、フィルム、シート、発泡シート等が挙げられる。また、伸縮性素材に接着剤等を設けたり、2軸延伸するなどした伸縮性のないものや、実質上伸縮性のないものも伸縮性のない基材に含まれる。また、これらは単独、或いは、二種以上を積層して用いることができる。

【0134】伸縮性素材としては伸縮性があれば、特に限定されるものではない。例えば、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、伸縮性形状記憶ポリマー等の単品やこれらと非伸縮性素材との混合物、混抄品やこれらの組み合わせ品から構成される織物、フィルム、スパンデックス糸、糸、紐、平板、リボン、スリットフィルム、発泡体、不織布、またはこれら同士またはこれらと非伸縮性のものとの積層等による複合伸縮材等が一例として挙げられる。ここで、非伸縮性の長繊維や連続フィラメントをランダムに交絡させ、ランダムに接着や融着させて全体として伸縮性を有するものにする等の加工法によるものも上記伸縮材に含まれる。ウレタン糸等の伸縮性糸にナイロン糸等を巻き付けて保護性伸縮性糸にしてもよい。

【0135】ここで、エラストマー中でも、熱可塑性を有する熱可塑性エラストマーは熱融着性を有し、不織布等との積層体を製造するのが非常に容易であるので、望ましい。熱融着性のない素材であれば、熱可塑性樹脂を混合や混抄することにより熱融着性を付与したり、ホットメルト系等の接着剤（含粘着剤）を用いて接着すればよい。更に、伸縮材が非通気性の場合には、熱ピン方式、エンボス方式等、孔を開ける手段を使い、孔を開けることにより、伸縮性や伸長性と通気性を付与できる。即ち、全体として、伸縮性があればよく、単品でも、伸縮性基材同士または非伸縮性基材との組み合わせによる複合品でもよい。

【0136】上記合成ゴムとしては、具体的には、例えば、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエン、イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、イソブチレン-イソブレンゴム、ポリアルキレンスルフィド、シリコーンゴム、ポリ（クロル・トリフルオロエチレン）、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン・コポリマー、ウレタンゴム、プロピレンオキシドゴム、エピクロルヒドリンゴム、アクリル酸エステル-アクリロニトリル・コポリマーまたはアクリル酸エステル-2-クロルエチルビニルエーテル・コポリマー等が一例として挙げられる。

【0137】また、上記熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、例えば、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、エステル系エラストマー、スチレン系エラストマー、アミド系エラストマー、塩ビエ

ラストマー、シンジオタクチックポリ(1, 2-ブタジエン)、ポリ(トランス-1, 4-イソブレン)、シリコン系エラストマー等が一例として挙げられる。

【0138】上記オレフィン系エラストマーとしては、エチレン-プロピレン・コポリマー、エチレン-プロピレン-ジエン・ターポリマー、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレンまたはエチレン-酢酸ビニル・コポリマー等が一例として挙げられる。中でも、シクロペンタジエニル錯体、即ち、メタロセン触媒を用いて形成されたエチレン- $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘブテン、4-メチルペンテン-1等が特に好ましい。

【0139】ウレタン系エラストマーとしては、ウレタン結合を有するブロックとポリカーボネート系ポリオール、またはエーテル系ポリオール、またはポリエーテル・ポリエステル系ポリオール、またはカプロラクトン系ポリエステルブロックとからなるウレタン系エラストマーが一例として挙げられる。特に、これらから形成されるポリウレタンフィルムは非多孔質で透湿性を持ち、伸縮性も合わせ持つ特徴がある。

【0140】エステル系エラストマーとしては、芳香族ポリエステルを有するブロックと脂肪族ポリエステルまたは脂肪族ポリエーテルを有するブロックとからなるエステル系エラストマーが一例として挙げられる。

【0141】伸縮性記憶形状ポリマーとしては、ポリイソブレン系、スチレン-ブタジエン系等の共重合ポリマー、ポリウレタン系、ポリマーアロイ系等が一例として挙げられる。

【0142】前記基材、敷材及び被覆材の厚さとしては、用途によって大きく異なるが、特に限定されるものではない。具体的には、足用の場合、好ましくは10～5000 $\mu$ m、人体に直接張り付けて使用する場合、好ましくは10～500 $\mu$ m程度、より好ましくは12～250 $\mu$ mである。一般用の場合、好ましくは10～2500 $\mu$ m、より好ましくは12～1000 $\mu$ mである。

【0143】天然繊維としては、綿、麻、パルプ、レーヨンなどの植物性繊維、絹、獣毛などの動物性繊維が一例として挙げられる。

【0144】伸縮性素材及び非伸縮性素材は透明、不透明、着色、無着色等、如何なるものでもよい。

【0145】前記伸縮性素材を含み、該使用素材と形態、性状、種類等の何れかを異にする素材との組み合わせにより、全体として伸縮性を有する素材である複合伸縮材を伸縮性素材としもよい。

【0146】不織布としては、一般的に、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン、ビニロン、ポリエチレン、ウレタン、キュブラ、綿、セルロース、パルプ等の材質からなる単繊維または複合繊維

の単一不織布またはそれらの繊維の混抄または異種繊維層の積層体などが用いられる。また、製法的には乾式不織布、湿式不織布、スパンボンド、スパンレース等を使用することができる。芯鞘構造の複合繊維からなる不織布でもよい。不織布の坪量は10～200 $g/m^2$ が好ましい。10 $g/m^2$ 未満の場合は強度が期待できず、200 $g/m^2$ を超えることは強度的に必要な。【0147】本発明において、被覆を行う場合には、熱融着の過程で所定の厚さのシート状に加工される。被覆の方法としては、支持体の表面に被覆材を重ね合わせ、熱ロールを通すか、またはプレス機により、全体、或いは、発熱組成物の周辺部を熱圧着するか、或いは、被覆材を用いた扁平状の袋内に収納した状態で袋の開口部を圧縮しながら熱融着するか、袋の全体部を圧縮しながら熱融着することによって行われる。

【0148】本発明において、吸水性を有する不織布として高吸水性繊維を使用する場合は、好ましくは50 $ml/g$ 以上、より好ましくは100 $ml/g$ 以上の吸水能を有するものが好ましい。一般的にはアルカリによる加水分解によって生ずる親水基及び架橋構造などを有するアクリル系繊維が好ましく、例えば、ポリアクリル酸塩の架橋物、アクリル酸塩-アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリロニトリル架橋物の加水分解物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体、ポリビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体などの繊維であり、その太さが1～10デニール、繊維長が10～100 $mm$ 程度のものが好ましい。

【0149】基材、敷材または被覆材となる不織布は上記のような高吸水性繊維単独からなるものであってもよいが、強度面などから、通常は、その他の繊維と混紡されたものが用いられる。高吸水性繊維と混紡される繊維の種類には特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリウレタンなどの合成繊維、綿、パルプ、ビスコースレーヨンなどの天然繊維などが挙げられるが、得られた発熱体の両面を更にフィルムや不織布などで被覆するような場合には、熱融着性が優れている点などからポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル、ポリエステルなどの合成樹脂繊維が好ましい。

【0150】不織布全体に対する高吸水性繊維の混紡率は、通常は20質量%以上、好ましくは30～80質量%程度とされる。支持体となる不織布への加工は、乾式法、湿式法の何れによるものであってもよく、その厚さとしては、通常は、2～15 $mm$ 、好ましくは3～12 $mm$ であり、その坪量は好ましくは20～120 $g/m^2$ 、より好ましくは30～100 $g/m^2$ である。

【0151】また、本発明の発熱体においては、基材上に発熱組成物を積層し、更に、この発熱組成物を被覆材で被覆するにあたり、フィルム状乃至シート状の吸水材を発熱組成物の積層形状に切断し、前記発熱組成物の片

10

20

30

40

50

面に載置したり、或いは、これで発熱組成物の両面を挟み、次いで、被覆材で封着してもよい。

【0152】この吸水材としては、その素材自体が吸水性を有するか否かを問わず、結果として吸水性を有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0153】具体的には、例えば、吸水材としては、吸収紙、ティッシュペーパーなどの家庭用薄葉紙等の紙類、吸水性を有する発泡フィルム・シート（吸水性発泡ポリウレタン等の発泡体）または吸水性を有する繊維で形成された不織布や織布、或いは、吸水性を有する繊維を含む不織布や織布または吸水性の多孔質フィルム・シートなどが一例として挙げられる。更に、吸水性の有無を問わず、発泡フィルム・シート、不織布、織布または多孔質フィルム、シートに吸水剤の溶液を含浸させ、溶媒を蒸発させたり、或いは、フィルムまたはシートに吸水剤を吹き付け、塗布、練り込み、圧着、積層、配合、転写または担持等によって吸水性を付与または増大させたり、或いは、吸水性の繊維を不織布や織布に織り込んだり、混合した吸水フィルムまたはシート等も一例として挙げられる。また、吸水性の有無を問わず、発泡フィルム・シート、紙類、不織布、織布または多孔質フィルム、シート等の非通気性、或いは、通気性のフィルム乃至シートの片面、或いは、両面（包材の内面）に、発熱組成物の平面形状に切断した吸水性の発泡フィルム・シート、紙類、不織布、織布または多孔質フィルム・シート等の切断片を積層、固定して吸水性が付与されたものも一例として挙げられる。

【0154】前記紙類としては、吸水性を有する紙であれば特に限定されるものではないが、例えば、ティッシュペーパー、クレープ紙、及びクラフト等の薄紙、ライナー紙、段ボール中芯、コートボール等の厚紙、或いは、これらの一種または二種以上の積層体が挙げられる。

【0155】前記吸水剤としては、吸水性を有するものであれば如何なるものでもよく、前記発熱組成物で挙げた保水剤や吸水性ポリマーが一例として挙げられる。

【0156】熱融着性や熱接着性の乏しい吸水性を有する基材や被覆材の場合は、基材上に積層された発熱組成物の外周縁部において、ホットメルト系接着剤の層、或いは、ホットメルト系粘着剤の層を介して基材と被覆材とを熱接着、或いは、粘着すればよい。加圧、加熱は適宜使用すればよい。

【0157】吸水性を有する基材がヒートシール性不織布、吸水性不織布及び合成樹脂性のフィルム乃至シート（通気性、或いは、非通気性のフィルム乃至シート）からなる積層体の場合、ヒートシール性不織布は疎水性であり、吸水性の不織布が親水性であれば、優れたヒートシール性や吸水性を発現するので、好ましい。

【0158】前記ヒートシール性不織布としては、ポリオレフィン樹脂製不織布、ポリウレタン系不織布、ポリ

エステル系不織布等のほかに、ポリエステルとポリエチレンとの複合不織布が挙げられる。例えば、ポリエステル繊維とポリエチレン繊維の積層型不織布や複合型スパンボンド不織布が一例として挙げられる。

【0159】また、他のヒートシール性不織布の例として、繊維の芯と、この芯の外周囲が被覆層で被覆された二重構造の繊維で形成された不織布であり、前記芯がポリエステル繊維、或いは、ポリプロピレン繊維で形成されており、しかも、前記被覆層がポリエチレンで形成されているものが一例として挙げられる。

【0160】更に、他のヒートシール性不織布の例として、ポリエチレン繊維の周辺をポリエステル極細繊維で取り囲んだ複合繊維を当該繊維の軸方向に分割した極細スパンボンドを用いたものが一例として挙げられる。

【0161】前記基材、敷材や被覆材が積層体で構成されている場合、基材または敷材が補強層／通気性制御層、且つ、染み出し防止層／吸水層、被覆材または敷材が吸水層／通気層または非通気性層の構成が一例として挙げられる。補強層は各種不織布、通気性制御層、且つ、染み出し防止層はポリオレフィン、ポリエステル等の合成樹脂で形成された通気性または非通気性のフィルムまたはシート、吸水層は紙及びパルプ、コットン、レーヨン等の吸水素材で形成された不織布が一例として挙げられる。

【0162】吸水性を有するフィルムまたはシート状の支持体に、シャーベット状発熱組成物が積層されたシート状発熱体においては、支持体は吸水能が $5\text{ g/m}^2$ 以上であることが好ましい。

【0163】前記のヒートシール性不織布及び吸水性不織布などの不織布としては、所要の機械的強度やヒートシール性、更に、吸水性を発現させるために、その坪量は好ましくは $5\sim 500\text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $10\sim 350\text{ g/m}^2$ である。

【0164】前記ポリオレフィン系樹脂製フィルム、ポリウレタン系樹脂製フィルムまたはポリエステル系樹脂製フィルムとしては、所要の機械的強度やヒートシール性を発現させるために、その厚さは、好ましくは $5\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 350\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0165】熱可塑性樹脂製の不織布としては、所要の機械的強度やヒートシール性の向上を図るために、その坪量は好ましくは $5\sim 500\text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $10\sim 350\text{ g/m}^2$ である。

【0166】本発明の発熱体においては、印刷やコーティング等によって、超薄形の発熱体が形成されるが、発熱体が薄く形成されると、袋体内における発熱組成物による空気中の酸素の消費に基づく減圧のみでは、単位時間当たりの発熱反応量が低下する結果、発熱組成物の移動、片奇りを防止し得る程度の減圧状態を維持できない場合がある。また、減圧状態に関係なく使用できればより好ましい。

【0167】このような場合には、成形された発熱組成物をポリマー（粘着剤や熱可塑性のポリマーが好ましい）またはそれらを含むエマルジョンを用いてこれを塗布、スプレー、コーティング、印刷、メルトブロー等により網状や千鳥状に覆う（網状ポリマーで覆う）などして、基材及び／または被覆材などに発熱組成物の全部または一部を固定させてその移動、片寄りを防ぐのが好ましい。また、形状崩れの防止にもなる。ここで、ポリマーとは熱可塑性、熱硬化性、何れでもよいが、好ましくは後記の高分子材料、熱可塑性エラストマーや粘着剤層に使われる粘着剤が一例として挙げられる。熱可塑性の高分子としては基材や被覆材に使用される高分子材料も一例として挙げられる。いうまでもないが、これらの組み合わせや粘着力の弱いものから強いものまで使用できる。また、網状とは通気性があれば、形状は如何なるものでもよく、通気性の膜も有用である。

【0168】前記基材、数材及び被覆材は引っ張り強度などの必要な機械的強度を有することが必要であり、しかも、体表面への親和性を高めるために、全体として柔軟であることが好ましい。

【0169】即ち、本発明の発熱体は、肘、膝、肩等の関節部や腕等の湾曲部に一層好適に適用され、しかも、関節部に一層追従し易くするために、基材及び被覆材が、つまり発熱体の包材が、伸長性のフィルム、或いは、シート、特に、伸縮性のフィルム、或いは、シートで形成されたものが望ましい。

【0170】また、伸縮性の基材及び被覆材、つまり伸縮性のフィルム、或いは、シートとしては、伸縮性の素材で形成されたものであれば特に限定されるものではないが、例えば天然ゴム、合成ゴムまたは熱可塑性エラストマーが一例として挙げられる。

【0171】前記の通り、本発明の発熱体で用いられる基材及び／または被覆材は厚み方向に前記各種機能を持った層を複数、積層したものが含まれる。

【0172】前記発熱組成物の表層部における全面またはその一部に凹凸を形成し、発熱組成物の表面積を多くし、反応性を高めてもよい。前記凹凸の形状としては如何なるものでもよいが、凹凸の連続または不連続のパターンからなる溝、穴またはこれらの組み合わせが一例として挙げられる。更に、少なくとも前記発熱組成物及びそれが積層された素材の表層部の全面またはその一部に凹凸を形成してもよい。

【0173】また、前記基材、数材及び被覆材の表面に物理的に凹凸を形成することにより、発熱組成物からの吸水に伴う密着性とこれらの凹凸によって発熱組成物との結合性を高めてその移動や偏りを防止してもよい。

【0174】前記基材、数材及び被覆材の表面が平滑性のフィルム、平滑性のシートの場合には、その表面を粗面（凹凸面）にしたり、発泡フィルム、発泡シート、紙、不織布、織布または多孔質フィルム若しくは多孔質

シートを用い、発熱組成物の移動や片寄りを防止してもよい。

【0175】前記基材、数材及び被覆材の表面をコロナ処理等の物理的処理によって粗荒化（凹凸化）したり、及び／または、前述の鉄粉、活性炭、吸水性ポリマー、増粘剤、凝集助剤、及び／または、結合剤で形成された層、或いは、前述のフィルム状乃至シート状の吸水材からなる吸水層に発熱組成物の全部または一部を埋設乃至接合し、これによって、発熱組成物の移動や片寄りを一層防止してもよい。

【0176】また、前記基材、数材及び被覆材を、非通気性、或いは、通気性のフィルムまたはシートを吸水性の素材でつくるか、または該片面、或いは、両面に、吸水性を有する吸水材を積層し、これによって、前記基材及び／または被覆材及び／または数材における発熱組成物との接触箇所に凹凸を形成することにより、発熱組成物からの吸水に伴う密着性とこれらの凹凸によって発熱組成物との結合性を高めてその移動、片寄りを防止してもよい。

【0177】本発明の発熱組成物及び／または数材の表層部における全面またはその一部に形成されている凹凸が当該発熱組成物層の層厚の $1/5 \sim 4/5$ の深さで形成されていることが好ましい。

【0178】本発明の発熱組成物及び／または数材の表層部における全面またはその一部に形成されている凹凸がエンボスパターンロールにて形成され、しかもその凹凸のエンボス角が $90 \sim 120$ 度の範囲内であることが好ましい。

【0179】ここで、前記基材、数材及び被覆材の厚さは、所要の機械的強度が得られると共に、所要の柔軟性が得られる観点から、好ましくは $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $10 \sim 2500 \mu\text{m}$ の範囲、更に好ましくは $12 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0180】前記基材、数材及び被覆材の膜厚が $10 \mu\text{m}$ 未満の場合には、必要な機械的強度を得られず、一方、前記基材、数材及び被覆材の膜厚が $5000 \mu\text{m}$ を超える場合には、スポンジ等の発泡体であっても柔軟性が低下して体表面への親和性が著しく低下すると共に、ごわごわして風合が悪くなり、また、発熱体全体の厚さが厚くなるので好ましくない。

【0181】基材、数材及び被覆材の通気部の通気性は発熱組成物の発熱が発現すれば、特に限定はないが、用途により所要温度が異なるので、適宜選択すればよい。生物体への温熱効果を得るために、透湿度がリッシー法（Lyssey法L80-4000H型）で、好ましくは $50 \sim 10,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であり、より好ましくは $200 \sim 6,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ である。この透湿度が、 $50 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 未満では発熱量が少なくなり、十分な温熱効果が得られないので好ましくなく、一方、 $10,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ を

超えると発熱温度が高くなって安全性に問題が生じたり、発熱時間が短くなる虞れがある。

【0182】数材は通気性であっても、非通気性であってもよい。状況により使い分ければよい。

【0183】また、数材が通水性を有する場合、該数材上に設けられた発熱組成物をプレスロール等による圧縮脱水で、余剰水を発熱組成物の系外に出し、該発熱組成物の発熱反応を開始できるようにすることができる。また、送風（熱風、温風、冷風）、吸引による吹き飛ばしや蒸発等により、余剰水を発熱組成物の系外に出すことができる。これらを組み合わせて余剰水を該系外に出すことができる。

【0184】前記基材、被覆材、数材の少なくとも一種または一部が遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生体、焦電物質の少なくとも一種を含有または積層されていることは、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生体、焦電物質を遠赤外線放射物質等とすると、遠赤外線放射物質等を練り込んだシートを少なくとも一方の面の全部、或いは、一部に用いた基材、被覆材、数材や、遠赤外線放射物質等を練り込んだ繊維を含んだ不織布または紙などのシート材を少なくとも一方の面に用いた基材、被覆材、数材や、遠赤外線放射物質等を練り込んだ粘着性物質を少なくとも一方の面の全部、或いは、一部に塗布した基材、被覆材、数材や、遠赤外線放射物質等を練り込んだプラスチックフィルムと通気度が調整された不織布のシート材とからなる基材、被覆材、数材を意味する。更に、詳しくは、本発明の実施の形態に用いられる遠赤外線放射物質等を練り込んだ基材、被覆材、数材としては、基材、被覆材、数材の一部、或いは、全部に遠赤外線放射物質等を練り込むことができれば特に制限はなく、プラスチックフィルム、不織布、紙等が用いられる。この場合不織布、紙などの場合は、不織布、紙などを製造する前に繊維の状態の時に練り込むのが好ましい。また、前記遠赤外線放射物質等を練り込んだ基材、被覆材、数材は、少なくとも遠赤外線効果等を発揮させる対象側に設けてあれば特に制限はない。前記遠赤外線放射物質等を練り込んだ基材、被覆材、数材としては、例を挙げると、遠赤外線放射物質等を練り込んだ繊維によって不織布、紙等を製造し、それを基材となるシートに積層したり、或いは、単独でシートとしたものでもよく若しくは遠赤外線放射物質等を練り込んだプラスチックフィルムを製造し、それを基材、被覆材、数材となるシートに積層したり、単独でシートとしたものを用いてもよく、更には、遠赤外線物質を練り込んだ粘着性物質をシートの少なくとも一方の面の全部または一部に塗布したシートを用いてもよい。また、本発明に用いられる繊維としては、特に制限はなく、遠赤外線等を放射する物質を練り込むのに適した樹脂からなるのが好ましく、例えば、熱可塑性合成樹脂のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ナイロン、ポリエチレンテレ

フタレート、ポリエステルなどや再生樹脂のレーヨンやセルロース樹脂などが好適である。更に、本発明の実施の形態に用いられる繊維の製造方法は、特に制限はなく、繊維の原料に遠赤外線を放射する物質を混合分散させてなる樹脂を繊維化する方法等が挙げられる。また、前記繊維を基材、被覆材、数材として製造する方法にも特に制限はなく、従来の通気性を調整したシートの製造方法等を採用することができる。例えば、その遠赤外線を放射する物質等が練り込まれた繊維から不織布、或いは、紙などのシート材を製造し、基材、被覆材、数材とし、更には、3方、或いは、4方をヒートシール等の手段によりシールした袋材も製造できる。尚、本発明に用いられる粘着剤としては、特に制限はなく、溶剤系、水性系、ホットメルト型、反応性、感圧系、などの各種の接着剤が用いられ、例えば、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン、アクリル樹脂系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル樹脂系ホットメルト、合成ゴム系ホットメルトなどが用いられる。また、粘着剤に、遠赤外線を放射する物質等を練り込んだ粘着性物質を得る場合は、粘着剤の種類に特に制限はなく上記の粘着剤に練り込まれる。

【0185】通気性ポリマーに使用されるポリマーは、基材、発熱組成物と被覆材を密着させ、特に基材と被覆材を封着して、接着力や粘着力で固定できる固定能力を有し、容易に剥離せず、通気性を有するものであれば特に限定されるものではなく、熱可塑性の高分子化合物、例えば、粘着剤に使用されているポリマーが一例として挙げられ、粘着剤タイプになっているものも含む。

【0186】また、所望により、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、焦電物質、着色剤、消泡剤、改質剤、防カビ剤、抗菌剤、殺菌剤、消臭剤または脱臭剤等が適宜適量配合されてもよい。

【0187】粘着剤タイプとしては、常温でタックがある高分子組成物で形成されれば、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば溶剤型粘着剤、エマルジョン型粘着剤またはホットメルト系粘着剤が挙げられる。

【0188】これらのうち、粘着力が高く、安価で、長期安定性がよく、しかも温熱を与えても粘着力の低下が少ない等の理由より、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤またはホットメルト系高分子物質を含有する粘着剤が望ましい。

【0189】また、上記粘着剤は、通常、ベースポリマー、粘着付与剤、軟化剤、老化防止剤、充填剤、粘着調整剤、粘着改良剤、増粘剤などの添加剤から成り立っているが、スチレン系エラストマーにオレフィン系エラストマーを加えるなどベースポリマーや添加剤の各成分を適宜配合することによりタックや強度等の調節を行ってもよい。

【0190】ここでの通気性を有するとは、設けられた層が通気性を有することであり、例えば、該層が粘着剤

層であれば、粘着剤自身が通気性を有するものとしたものであってもよいし、網状ポリマー、ストライプ状ポリマー、ドット状ポリマー等、各種形状を取ったポリマーのあるなしにより全体として通気性を有するものとしたものであってもよい。通気性の基材及び／または被覆材及び／または積層物に粘着剤をそのまま層状に積層するにあたり、その通気性を維持する方法としては、例えば、粘着剤を印刷、或いは、転写により、部分的に積層し、その非積層部を通気部とする方法と、粘着剤を糸状に円を描きながら一方向に移動させたり、ジグザグに移動させたりするなど適宜二次元方向に運行させ、その糸状の粘着剤の隙間を通気性乃至透湿性に維持させたり、以下に述べるように、粘着剤を発泡させる方法、つまりメルトブロー方式で形成する方法などが挙げられる。

【0191】即ち、粘着剤層が、ホットメルト系粘着剤を用い、メルトブロー方式で形成された層であり、このように、通気性の基材及び／または被覆材に粘着剤を発泡させつつ層状に積層すると、発泡によって体積が元の粘着剤の1.5倍から数倍に膨張し、原料の削減を図れる上、連続気孔が形成されて通気性乃至透湿性が確保される。このホットメルト系の粘着剤としては粘着性を付与した公知のホットメルト系粘着剤が挙げられる。

【0192】本発明の発熱体で用いられるゴム系粘着剤としては、クロロブレン（ネオブレン）系粘着剤、ニトリルゴム系粘着剤、ポリサルファイド系粘着剤、ブチルゴム系粘着剤、シリコンゴム系粘着剤等が一例として挙げられる。

【0193】本発明の発熱体で用いられるホットメルト型高分子化合物としては、具体的には、SIS、SB S、SEBS（SBSの水素添加タイプ）、または、SIPS（SISの水素添加タイプ）等のA-B-A型ブロック共重合体をベースポリマーとするスチレン系粘着剤、塩化ビニル樹脂をベースポリマーとする塩化ビニル系粘着剤、ポリエステルをベースポリマーとするポリエステル系粘着剤、ポリアミドをベースポリマーとするポリアミド系粘着剤、アクリル酸系やメタクリル酸系のアルキルエステルを成分とするアクリル樹脂をベースポリマーとするアクリル系粘着剤、ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体の如きポリオレフィン系粘着剤、1,2-ポリブタジエンをベースポリマーとする1,2-ポリブタジエン系粘着剤またはポリウレタンをベースポリマーとするポリウレタン系粘着剤が一例として挙げられる。

【0194】本発明の発熱体で用いられる他の粘着剤として、酢酸ビニル系粘着剤、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルアセタール系粘着剤、ポリエチレン系粘着剤、セルロース系粘着剤、エチレン・酢酸ビニル系粘着剤などが一例として挙げられる。また、アクリル酸系やメタクリル酸系のアルキルエステルを成分とするア

クリル系エラストマー、ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体の如きオレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマーなどが一例として挙げられる。或いは、これらの変性体からなる粘着剤、若しくはこれらの粘着剤の二種以上の混合物が一例として挙げられる。また、水系エマルジョンとして使用してもよい。特に、ポリスチレン系A-B-A型ブロック共重合体であるエラストマーと粘着付与樹脂（石油系樹脂等）とから構成されるものが粘着剤として有用である。

【0195】この変性体とは、粘着剤に要される高分子成分の一部を他の成分に変え改善するもので、一例として、ホットメルト型高分子物質の成分の一部を他の成分に置き換えてホットメルト型高分子化合物の性質、例えば、ホットメルト型高分子化合物の粘着性の改善や安定性等を変えたものが挙げられる。

【0196】前記A-B-A型ブロック共重合体において、Aブロックは、スチレン、メチルスチレン等のモノビニル置換芳香族化合物Aで、非弾性重合体ブロックであり、Bブロックはブタジエン、イソブレン等の共役ジエンの弾性重合体ブロックであり、具体的には、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、または、これらの水添タイプ（SEBS、SIPS）等を単独に、または、これらを混合して用いてもよい。

【0197】また、発泡した粘着剤層は気孔内の気体が弾性変形するので、弾力性、伸縮性及び柔軟性が著しく高められる結果、基材と被覆材からなる包材の柔軟性、特に、基材と被覆材の封着部が著しく柔軟になるうえ、使用感が一層高められる。

【0198】ホットメルト系粘着剤を発泡させる方法としては、化学的発泡方法と物理的発泡方法の公知の発泡方法が一例として挙げられる。化学的発泡方法は、無機系発泡剤または有機系発泡剤もしくはこれらの混合物を用い、その分解反応の際に発生する窒素ガスや炭酸ガスを利用して発泡させる方法であり、物理的発泡方法は粘着剤に圧縮空気、圧縮窒素、圧縮炭酸ガスなどの気体を圧力などの物理力によって混入させる方法である。

【0199】また、本発明においては、粘着剤がホットメルト型高分子物質、脂環族系石油樹脂及び軟化剤で形成されているものが有益であり、この粘着剤は、上述の方法で発泡される。

【0200】本発明において、ホットメルト型高分子物質としては、上述のものが挙げられる。このホットメルト型高分子物質は、粘着剤中のベースポリマーであり、これを用いて形成した粘着剤の発泡体は、優れた保形性を有し、しかも初期タックがあり、常温時や加温時の粘着性が良好で、且つ、粘着後における粘着力が安定して

10

20

30

40

50

【0201】上記粘着性付与剤としては、粘着力を付与できるものであれば如何なるものでもよいが、脂環族系石油樹脂が一例として挙げられる。

【0202】脂環族系石油樹脂とは、環状骨格を持った石油系樹脂であり、具体的には、例えば、ロジン、脱水ロジン、脱水素ロジンのグリセリンエステル類、ガムロジンのグリセリンエステル類、水添ロジン、水添ロジンのメチルエステル類、水添ロジンのグリセリンエステル類、水添ロジンのペンタエリトリットロジン類、重合ロジン、重合ロジンのグリセリンエステル類、クマロンインデン樹脂、水添石油樹脂、無水マレイン酸変性ロジン、ロジン誘導体類またはC5系石油樹脂等が挙げられ、単独、或いは、二種以上を組み合わせる適宜用いられる。

【0203】また、上記軟化剤はホットメルト型高分子物質を溶解乃至分散させて軟化させるものであり、ホットメルト型高分子物質と脂肪族系石油樹脂の組み合わせによって、適度の保形性や柔軟性、更に、粘着力を発現させるものである。この軟化剤としては、高級脂肪酸、液化ゴム、鉱油等が挙げられる。例えば、ヤシ油、ヒマシ油、オリーブ油、ツバキ油、アーモンド油、パーシク油、ラッカセイ油、ゴマ油、大豆油、ミンク油、綿実油、トウモロコシ油、サフラワー油、オレイン酸、流動パラフィン等が一例として挙げられる。

【0204】本発明においては、密着性、粘着性、使用感及び皮膚からの剥離性等の観点から、粘着層がホットメルト型高分子物質5〜40質量部、脂環族系石油樹脂5〜55質量部及び軟化剤5〜55質量部で形成されたもの、特に、粘着層がホットメルト型高分子物質10〜30質量部、脂環族系石油樹脂10〜50質量部及び軟化剤15〜45質量部で形成されているものが、粘着力が高く、基材と被覆材の封着が確実になされるので望ましい。

【0205】本発明で好適に用いられる粘着剤層の他例としては、エマルジョン系の粘着剤で形成された層が挙げられる。即ち、エマルジョン系の粘着剤には、水、或いは、水及び溶剤を比較的多量に含有するが、これを、例えば剥離紙等の剥離シート（支持体またはライナー等）上に形成した後、乾燥すると、粘着力が発現する。この場合において、エマルジョン系の粘着剤が溶剤を含まない場合には、多量の水を含有するが、これを、例えば剥離紙等の剥離シート（支持体またはライナー等）上に形成し、これを乾燥すると、粘着力が発現する。

【0206】本発明において、エマルジョン系の粘着剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、アクリル系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル系エマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、ウレタン系エマルジョン、硬化型酢酸ビニルエマルジョン、天然ゴムや合成ゴムなどのゴムラテックスが挙げられ、この合成ゴムラテックスとしては、例えば、ニトリルゴ

ムラテックス、スチレンブタジエンラテックス、クロロブレンゴムラテックス、スチレンイソブレンゴムラテックス等が挙げられる。

【0207】本発明においては、所望により、粘着剤を架橋してもよい。前記粘着剤を架橋する方法は、特に限定されず、化学的架橋剤を添加して化学的に架橋させる方法や、照射線架橋、例えば、紫外線照射、電子線照射によって架橋する方法等の公知の方法が一例として挙げられる。

【0208】具体的には、例えば、紫外線や電子線等の照射線を、得られた粘着剤の発泡体に直接照射したり、支持体またはライナーの上で直接、照射線架橋を行ったり、予め別の装置で照射線架橋を行った後、粘着剤の発泡体を支持体上に転着してもよい。

【0209】この紫外線や電子線の照射による架橋は、基材及び／または被覆材に粘着剤層を形成させた後に行ってもよく、または予め、形成された所定形状の粘着剤層を架橋した後、この粘着剤層を基材及び／または被覆材に、例えば、転写などにより積層させてもよい。

【0210】本発明においては、粘着剤層がホットメルト系粘着剤で形成される場合、基材及び被覆材における周縁部が、全周にわたって熱処理されていても伸長性がさほど失われるものではないが、特に、所定の間隔を隔てて部分的に熱処理されているものが、基材と被覆材との封着が一層確実で、剥離せず、しかも基材と被覆材とが所定の間隔を隔てて部分的に熱処理されているため、発熱体の伸長性や伸縮性が全く失われることがないので一層好ましい。この場合においては、熱処理がホットメルト系粘着剤中のベースポリマーの軟化点以上で、且つ、融点以下で加圧処理される。

【0211】そして、前記被覆材で、前記基材上の発熱組成物を被覆する方法は特に限定されるものではないが、ロールフィルム状またはロールシート状の基材を高速で送りながら、その上に発熱組成物を積層した後、ロールフィルム状またはロールシート状の被覆材をロールでその上に案内しつつ、ロールで加圧しながら基材と被覆材とを粘着剤層で封着すればよい。

【0212】ところで、前記網状ポリマーからなる粘着剤層の塗布量としては、特に限定されるものではないが、一般に、5〜1000 g/m<sup>2</sup> の範囲、特に10〜500 g/m<sup>2</sup> の範囲、更に好ましくは15〜250 g/m<sup>2</sup> の範囲とするのが好ましく、粘着剤層の塗布量が、5 g/m<sup>2</sup> 未満になると均一な塗膜が得難いだけでなく、所望の粘着力を得られない場合があり、一方、1000 g/m<sup>2</sup> を超えると嵩張って使用感が悪くなるだけでなく、経済性が悪くなるので好ましくない。

【0213】そして、本発明においては、前記基材上における少なくとも周縁部及び／または前記被覆材の下面における少なくとも周縁部及び／または発熱組成物の少なくとも表面の一部に粘着剤層が積層され、この基材と被

覆材の間に介在された発熱組成物層を前記粘着剤層によって封着してもよい。

【0214】本発明においては、基材上における少なくとも周縁部及び／または被覆材の下面における少なくとも周縁部に粘着剤層が積層される。

【0215】即ち、基材上における周縁部及び／または被覆材の下面における周縁部に粘着剤層が積層されている場合と、基材上の全面及び／または被覆材の下面における全面に粘着剤層が積層されている場合と、基材上の全面及び／または被覆材の下面における周縁部に粘着剤層が積層されている場合と、基材上の周縁部及び／または被覆材の下面における全面に粘着剤層が積層されている場合と、更に、これらの粘着剤層がそれぞれの箇所全面にわたって部分的に積層されているものが挙げられる。

【0216】基材上の周縁部及び／または被覆材の下面における周縁部に粘着剤層が積層されている場合において、基材及び／または被覆材における粘着剤層が除かれた部位全体にわたって粘着剤層を部分的に点在させてもよいのである。

【0217】また、本発明においては、前記基材、被覆材、数材の少なくとも一種の上にヒートシール材である接着剤系ポリマーを設け、少なくとも、この基材と被覆材の間に介在された発熱組成物層の周縁部を接着剤系ポリマーを使い、熱融着（ヒートシール）することにより封着してもよい。

【0218】接着剤系ポリマーとしては、ポリエチレン等のポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系、エチレン酢酸ビニル樹脂系、スチレン・ブタジエン共重合体等の合成ゴム系、アクリル酸エステル共重合体等のポリアクリル系、ポリアミド樹脂系及びこれらの混合物などが一例として挙げられる。更に、塩素化プロピレン（C1-PP）変性エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリル樹脂変性エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂などの変性エチレン酢酸ビニル樹脂共重合体樹脂に見られるように、各種成分を組み合わせた共重合体樹脂を接着剤系ポリマーとしてもよい。

【0219】これら接着剤系ポリマーの設けかたはヒートシール層として用いることができれば如何なるものでもよいが、溶融した状態、溶液または水性分散液タイプ（エマルジョンタイプ）のコーティング液状態等での調製が一例として挙げられる。

【0220】本発明の発熱体の何れか一方の露出面の全面または一部に粘着剤層またはジェル層を形成することができる。また、粘着剤層またはジェル層としては非通気性であっても、通気性であってもよい。更に、少なくとも、露出面の何れか他方または一部が通気性を有するものが望ましい。

【0221】この粘着剤層またはジェル層としては外皮または衣服等に粘着または固定可能な層であれば特に限

定されるものではなく、具体的には、例えば、ジェル成分及び／または粘着剤で形成された層が挙げられる。

【0222】この粘着剤層またはジェル層は、直接に基材または被覆材の何れか一方の露出面に形成させることができるが、この場合には粘着剤層またはジェル層の基材または被覆材への結合力を高めるために、基材または被覆材の露出面を粗荒化したり、基材または被覆材の露出面を紙、織布、絹布、不織布、発泡フィルムなどの表面が粗荒なフィルムまたはシートで構成するのが好ましい。

【0223】前記粘着剤層としては、前記通気性ポリマーで記載した粘着剤を使用したもの、または、水性ゲル等で形成された層が一例として挙げられる。これらのうち、温熱を与えても粘着力の変化が比較的少なく、特に、直接皮膚に貼るタイプの場合、皮膚貼着性が良好で、しかも皮膚刺激が少ない等の理由より、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤またはホットメルト型高分子物質を含有する粘着剤で形成された層が望ましく、特に、ホットメルト型高分子物質を含有する粘着剤で、ポリスチレン系A-B-A型ブロック共重合体であるエラストマーと粘着付与樹脂（石油系樹脂等）とから構成されるものが初期タック力が強く、加温時の粘着性が非常に優れ、再剥離性粘着剤として有用である。

【0224】上記ジェル層としては、ポリアクリル酸系水性ゲルから構成される水性ゲル層の他に、上記粘着剤に、更に、吸水性ポリマーが配合された粘着層、つまり用いられる粘着層がホットメルト型高分子物質、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水性ポリマーで形成されたものが、この吸水性ポリマーによって、皮膚からの汗や分泌物等の体液を、吸収、吸着し、常に外皮表面を清潔に保つので衛生面から望ましい。

【0225】本発明において、ジェル層としては、ホットメルト型高分子物質5～40質量部、脂環族系石油樹脂5～55質量部、軟化剤5～55質量部及び吸水性ポリマー0.5～10質量部で形成されたもの、特に、ホットメルト型高分子物質10～30質量部、脂環族系石油樹脂10～50質量部、軟化剤15～45質量部及び吸水性ポリマー1～8質量部で形成されたものが、より有用である。この場合、吸水性ポリマーが、粘着剤と親和性が悪く、均一に分散しない虞れがあるときには、界面活性剤で処理するのが望ましい。

【0226】前記界面活性剤としては、当該吸水性ポリマーが粘着剤の粘着層中に分散し易いものであれば特に限定されるものではないが、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤または両性界面活性剤が一例として挙げられる。

【0227】この粘着剤またはジェル層には、所望により、薬草、ハーブ、芳香剤、化粧水、乳液、湿布剤、経皮吸収性薬物、他の粘着剤、粘着剤賦与剤、老化防止剤、充填剤、粘着調整剤、粘着改良剤、着色剤、消泡

剤、増粘剤、改質剤、防カビ剤、抗菌剤、殺菌剤、消臭剤または脱臭剤、遠赤外線放射体、或いは、磁気体等が適宜適量配合されてもよい。

【0228】前記経皮吸収性薬物としては、経皮吸収性のものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば皮膚刺激剤、沈痛消炎剤、中枢神経作用剤（睡眠鎮静剤、抗てんかん剤、精神神経用剤）、利尿剤、血圧降下剤、冠血管拡張剤、鎮咳去痰剤、抗ヒスタミン剤、不整脈用剤、強心剤、副腎皮質ホルモン剤、局所麻酔剤等が挙げられる。これら薬物は、一種または必要に応じて二種以上配合されて用いられる。

【0229】本発明の発熱体においては、粘着剤層に経皮吸収性の薬物を配合することにより、局所治療効果を向上させたり、全身治療効果を向上させたり、温熱効果によって循環が活発になった血液などに薬物を吸収させて一層効果的に生体内の各部に薬物を循環させることができるので、各部位の投与効果を一層高める上で至極好ましい。

【0230】本発明の発熱体においては、所望により、遠赤外線効果を発現させるうえで、発熱組成物中及び／または発熱体における粘着剤層側に、遠赤外線を放射するセラミックスの粉末、或いは、成形体を設けるのが望ましい。

【0231】この粘着剤層またはジェル層の厚さとしては特に限定されるものではないが、好ましくは5～1000μm、より好ましくは10～500μm、更に好ましくは15～250μmである。粘着剤層の厚さが、5μm未満になると所望の粘着力が得られない場合があり、一方、1000μmを超えると嵩高くなり使用感が悪くなるだけでなく、経済性が悪くなるので好ましくない。

【0232】この薬物の含有量としては、薬効を期待できる範囲であれば特に限定されるものではないが、薬理効果や経済性、更に、粘着力等の観点より、経皮吸収性の薬物の含有量が粘着剤100質量部に対して、好ましくは、0.01～25質量部、更に、好ましくは0.5～15質量部である。

【0233】また、粘着剤層またはジェル層は通常全面に設けるが、網状、ストライプ状、ドット状等、各種形状を持った、ポリマーを有無状に設けることにより、長時間使用しても、発赤、疼痛等が起こらないようにしてもよい。

【0234】また、粘着層に通水性を有する粘着層を使用してもよいが、この場合、皮膚から滲出した汗等の体液が支持体側に透過できる機能を有するようにすることで、この透過した体液が吸水層に吸収されて粘着力の低下が防止される結果、温熱貼付剤の剥がれが防止されたり、外皮との密着性の低下を防止できる。

【0235】具体的には、粘着層に、高エネルギーの電子線やレーザー等の照射線を照射して連通孔（貫通孔）

を形成した層や、或いは、粘着層が上述のホットメルト型高分子物質を含有する粘着剤からなり、網状に形成されたものが一例として挙げられる。

【0236】吸水材の吸水率は、発熱組成物中の水分の量からの吸水量比として、好ましく2.5～35質量%、より好ましくは、5～30質量%である。

【0237】この発熱組成物中の水分の包材素材への吸収率（W 質量%）の測定法について説明する。包装素材である基材と被覆材を用い、これを直径60mmの円形に打ち抜いた後、温度55℃で1から2バスカルの減圧下、24時間乾燥して基材片と被覆材片を形成し、その各々につき測定する。この場合、基材片の質量をK1（g）、被覆材片の質量をH1（g）とする。次いで、この乾燥した基材片上に、直径60mmの円形で、しかも厚さが約850μmとなるように発熱組成物を型を通して積層し、この積層後の全質量C（g）から基材片の質量K1（g）を引いて発熱組成物の積層質量S（g）を求める。この積層された発熱組成物中の水分含有率をP質量%とすると、積層された発熱組成物中の全水分量（g）は、 $S \times P / 100$ となる。更に、基材上における発熱組成物の露出面に、乾燥した被覆材片を積層した後、その上に厚さ約1mmの亚克力板を載せ、更に、その上に2.5Kgの分銅を載せて5時間放置する。この後、基材片と被覆材片とを分離し、これらに付着している発熱組成物をピンセットでほぼ完全に除去した後、この基材片と被覆材片との各々の質量を測定する。この場合、基材片の質量をK2（g）、被覆材片の質量をH2（g）とする。

【0238】次いで、この基材片と被覆材片とを温度55℃で1～2バスカルの減圧下24時間乾燥し、その各々の質量を測定する。この基材片の質量をK3（g）、被覆材片の質量をH3（g）とする。そして、下記式で示すように、 $W = 100 \times \{ (K2 + H2) - (K3 + H3) \} / S \times P / 100$ で求めた値を吸水率とした。

【0239】このようにして得られた発熱体は、冬期における採暖の他、肩こり、筋肉痛、筋肉のこり、腰痛、手足の冷え、神経痛、リュウマチ、打ち身、捻挫等の疾患に使用され、温熱による治療効果を十分に期待でき、更に、機械類やベット等への加温及び保温や脱酸素剤、防カビ剤等へ利用できる。

【0240】次に、本発明の発熱体の製法について説明する。本発明の発熱組成物を製造するにあたり、まず、その固形成分のみを混合装置に投入し、これらの成分を均一に混合した後、これに水、或いは、酸化促進剤、分散安定剤等の可溶分の水溶液乃至分散液を加えて形成してもよく、或いは、発熱組成物の全成分を混合装置に投入し、これらの成分を混合して形成してもよく、或いは、各成分毎またはいくつかのグループに分けて投入し、混合してもよい。

【0241】これらの成分の混合装置としては、スクリー、ミキサー等の混練装置の使用が発熱組成物を分散安定化させ易い。場合によっては、ニーダー等の混練りが効く混練装置も使用できる。

【0242】そして、本発明の発熱組成物とは、発熱組成物が型通し押し込み成形、擦り切り成形、押し込み擦り切り成形、押し込み転写成形、グラビア印刷、スクリーン印刷、厚塗印刷、吹き付けなどの公知の印刷技術を用いて印刷したり、ヘッドコーター、ローラー、アプリケーション等により塗工やコーティングによって、容易に転写、積層できるものを意味し、このような発熱組成物であれば特に限定されるものではない。

【0243】発熱組成物を基材、数材等上に型成形後、または、更に、被覆材、数材等で覆った後にローラー間を通して扁平状に整えた後、基材、被覆材等の少なくとも一部を外して、発熱体としてもよく、または、そのままにして、被覆材と基材を密封し、これを更に、非通気性の包装材からなる外袋に入れて密封してもよい。

【0244】なお、この製造工程は、空気中でも不活性雰囲気中でも何れでもかまわないが、この製造工程において、鉄粉が空気中の酸素と接触し酸化されるのをより完璧に防止するために窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行ってもよい。このようにして得られたシート状発熱体は、そのまま、或いは、所望の大きさに裁断して人体、機械設備、部品及び食品などの加熱、保温に用いられる。

【0245】また、この発熱体の成分の移行などによる被保温物の汚染を防止するなどの目的で、必要に応じてこのシート状発熱体は通気性を有するフィルムによって被覆する他に、合成樹脂塗料などによって通気性被膜を形成させるか、或いは、発熱体の表面に、更に、繊維状物質を抄き合わせることもできる。

【0246】本発明の発熱組成物は、発熱体中の過剰な遊離水を減少でき、発熱性能を大幅に向上させることができ、しかも、発熱体製造時の粉塵の発生を防止でき、更に、型通し成形法、型押し込み成形法やグラビア印刷、スクリーン印刷、コーティングなどの印刷、転写法を採用できるので、発熱組成物の均等な分布を可能にし、更に、発熱組成物の厚さやその分布の精度が高く、製品の品質の向上を図れる上、高速で超薄形の発熱体を簡便に製造できる。更に、発熱組成物を、吸水性の基材や被覆材、或いは、これらの上に形成された吸水層、或いは、吸水性を付与した包材上に型通し成形や型押し込み成形することによって、発熱組成物を袋材に均等に分布した状態で固定させることができ、その結果、発熱性能の確保と発熱組成物の移動や片奇りを防止できる。また、発熱体の少なくとも一部をメルトブロー法等によりポリマーで網状に覆うことにより、発熱体の移動や偏りをより防止できるため、通気量の大きい材料からなる袋に収納しても袋内での偏りをより起こりにくくすること

ができる。

【0247】また、本発明発熱組成物は、通水性基材上に積層し、減圧等により余剰な水分の一部を排出するようにしても、前記と同じ効果が得られる。

【0248】本発明の発熱組成物は、粘度等の流動性に関する性質は、成形できて、排水性や発熱特性が確保される範囲であれば如何なるものでもよい。

【0249】本発明に係わる第1の発熱体の製造方法（以下「本発明第1方法」という）は、配合と混合からなる発熱組成物質の調整を行う第1工程と、型通し、型押し込み、転写、積層等の成形を行う第2工程と、被覆材を被せ、封入を行う第4工程とからなり、第1工程、第2工程、第4工程の順に行う。ここで、第2工程として、型、攪拌付ヘッドまたはヘッド、擦り切り板、基材を挟んで擦り切り板の下に設けられた磁石を使って成形を行う第2B工程及び振動装置付押し込み板（または振動棒と押し込み板）を使って成形を行う第2A工程

（尚、第2工程で、振動装置付押し込み板の下または押し込み板の下に磁石を設け、基材を挟んで発熱剤の押し込みを行ってもよい）が一例として挙げられる。必要に応じて、ヘッドや擦り切り板に振動を与えてもよく、発熱組成物の中に振動棒を入れて発熱組成物に振動を与えてもよい。本発明に係わる第2の発熱体の製造方法（以下「本発明第2方法」という）は、配合と混合を行う第1工程と、型通し、型押し込み、転写、積層等の成形を行う第2工程と、鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材及び吸水性ポリマーから選ばれた少なくとも一種を成形された発熱組成物へ積層または散布する第3工程と、被覆材を被せる第4工程と、打ち抜きを行う第7工程とからなり、第1工程、第2工程、第3工程、第4工程、第7工程の順に行う。本発明に係わる第3の発熱体の製造方法（以下「本発明第3方法」という）は、鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材及び吸水性ポリマーから選ばれた少なくとも一種を基材または数材上に積層または散布する第3B工程と、配合と混合からなる発熱組成物質の調整を行う第1工程と、型通し、型押し込み、転写、積層等の成形を行う第2工程と、被覆材を被せ、封入を行う第4工程とからなり、第3B工程、第1工程、第2工程、第4工程の順に行う。本発明に係わる第4の発熱体の製造方法（以下「本発明第4方法」という）は、配合と混合からなる発熱組成物質の調整を行う第1工程と、型通し、型押し込み、転写、積層等の成形を行う第2工程と、被覆材を被せ、加圧を行い形状を整える第5工程、封入を行う第4工程とからなり、第1工程、第2工程、第5工程、第4工程の順に行う。第5工程として、プレスロール等に

より所望の圧力を発熱組成物の積層物に加えて、形状を整え、形状維持性を向上させる。本発明に係わる第5の発熱体の製造方法（以下「本発明第5方法」という）は、配合と混合を行う第1工程と、型通し、型押し込み、転写、積層等の成形を行う第2工程と、成形された発熱組成物へ網状の高分子を設ける第3A工程と、被覆材を被せ、封入する第4工程と、打ち抜きを行う第7工程とからなり、第1工程、第2工程、第3A工程、第4工程、第7工程の順に行う。本発明に係わる第6の発熱体の製造方法（以下「本発明第6方法」という）は、配合と混合を行う第1工程と、通水性数材上に転写、積層、型押し込み、型通し等の成形を行う第2工程と、通水性数材または非通水性数材を被せる第4工程と、吸引脱水、遠心脱水、圧縮脱水、減圧脱水、圧縮・減圧脱水等の脱水を行う第6工程と、被覆材または基材と被覆材を被せる第4工程と、打ち抜きを行う第7工程とからなり、第1工程、第2工程、第4工程、第6工程、第4工程、第7工程の順に行う。数材を使用する第2工程と第4工程の数材を入れ替えてもよい。本発明に係わる第7の発熱体の製造方法（以下「本発明第7方法」という）は、配合と混合を行う第1工程と、通水性数材上に転写、積層、型押し込み、型通し等の成形を行う第2工程と、通水性数材または非通水性数材を被せる第4工程と、吸引脱水、遠心脱水、圧縮脱水、減圧脱水、圧縮・減圧脱水等の脱水を行う第6工程と、打ち抜きを行う第7工程と、該打ち抜かれた発熱体を基材と被覆材を被せ封入する第4工程と、打ち抜きを行う第7工程とからなり、第1工程、第2工程、第4工程、第6工程、第7工程、第4工程、第7工程の順に行う。数材を使用する第2工程と第4工程の数材を入れ替えてもよい。本発明に係わる第8の発熱体の製造方法（以下「本発明第8方法」という）は、上記本発明の第1から7の発熱体の製造方法より製造された発熱体を2枚のフィルムまたはシートの間で介在させ、この介在と同時に、または、この介在後に、前記発熱体の周縁部において、前記2枚のフィルムまたはシートを前記発熱体の大きさを超える大きさに封着し、この封着と同時に、若しくは封着後に、打ち抜く、第8工程からなり、上記各製造法の最後の工程の後に、第8工程を行う。ここで、フィルムまたはシートが気密性を有していれば、保存用の外袋としての機能を有する。本発明の第1方法から第8方法で使われる第1工程、第2工程、第2A工程、第2B工程、第3工程、第3A工程、第3B工程、第4工程、第5工程、第6工程、第7工程、第8工程を、重複を含み、順不同で、適宜組み合わせ、本発明の発熱体を製造してもよい。例えば、第3B工程、第1工程、第2B工程、第3B工程、第3A工程、第4工程、第7工程の順に行う製造方法等を組むことができる。また、これら各工程中において、鉄粉が空気中の酸素と接触し酸化されるのを防止するために窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気

行ってもよい。

【0250】次に、各工程について詳細に説明する。本発明の発熱組成物としては前述のものと同様のものが挙げられる。

【0251】第1工程は、まず所定量の鉄粉、活性炭、酸化促進剤、分散安定剤及び水、更に所望により保水剤、発熱助成剤、シリコーン樹脂、水素発生抑制剤、発泡剤などの成分を混合する。投入、混合順序には特に制限はないが、

(1) 前記全成分を、混合機に投入し、次いで、均一に混合

(2) 前記各成分を、逐次、混合機に投入し、次いで、均一に逐次混合

(3) 前記全成分のうち固形成分のみいくつかのグループにわけて、逐次、投入

(4) 全固形成分のみを混合機に投入し、その後、この混合機でこれらの成分を均一に混合し、次いで、これに水、或いは、金属の塩化物の水溶液または分散液を投入して混合等が一例として挙げられる。

【0252】本発明第1工程で用いられる混合機としては、本発明の発熱組成物を構成する成分を均一に混合するものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、スクリーブレンダー、リボンミキサー、スバルタンミキサー、ロールミキサー、パンバリーミキサーまたは、混合・押し出しスクリー等が一例として挙げられる。

【0253】また、本発明発熱組成物を製造するにあたり、基本的に発熱材料を混合できれば、どのような混合装置を用いてもよい。

【0254】第2工程は、フィルム状またはシート状の基材または数材の上における少なくとも一箇所の所定領域に、型通し成形、型押し出し成形、スクリーン印刷等の印刷やコーティングによって、第1工程で得られた発熱組成物を任意の形状で成形する工程である。更に、具体的にいえば、第2A工程、第2B工程が一例として挙げられ、適宜使用すればよい。ここで用いられる基材または数材としては、本発明の発熱体で説明したものと同様である。

【0255】第2A工程においては、振動を与えながら、型押し込み、型通し転写、積層等の成形を行う。この振動を与える手段は本発明の土壁状の発熱組成物に振動を起こさせるものであれば如何なるものでもよいが、偏心モーター、圧電素子または空気等を使った通常使用されている振動機器が一例として挙げられる。

【0256】この場合、押板による発熱組成物の押し込みを行ってもよい。この押板は、本発明の発熱組成物を型に押し込めれば如何なるものでもよいが、好ましくは、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン等のプラスチック、鉄、ステンレス等の金属またはその複合体からなり、バネ性を有する板が一例として挙げられ

る。

【0257】第2B工程においては、発熱組成物に流動性を与えるための攪拌装置を備えたシリンダー状ヘッドを使用し、ヘッド内に供給された発熱組成物を、攪拌しながら、発熱組成物に流動性を与え、型へ供給する。このときヘッドに振動を与えてもよい。ヘッドのやや前方（型板の進行方向）下に固定して設けられた擦り切り板とその下に置かれた磁石の間を基材、型板及びそれらを受ける受け板（ベルトコンベアのベルト等）を一体に通過させる。磁石により該発熱組成物が型を通して基材上に敷かれ、同時に、擦り切り板により型にそって該発熱組成物の表面が擦り切れ、成形される。その後、型を基材から離す。磁石は磁性を有するものであれば如何なるものでよく、永久磁石や電磁石が一例として挙げられる。尚、上記攪拌装置を簡素化して、回転式ブリッジ防止装置とし、ヘッドに供給した発熱組成物を型へ供給する時に生じるブリッジを防止させてもよい。

【0258】第2C工程においては、第2B工程において使用したシリンダー状ヘッドに、型を有するロールを取り付け、発熱組成物をヘッドからロールに供給し、擦り切り板により、該型へ発熱組成物を押し込み表面を擦り切り、成形し、該ロールの下に置かれた磁石の間を基材、型板及びそれらを受ける受け板（ベルトコンベアのベルト等）を一体に通過させる。磁石により該発熱組成物が型を通して基材上に引かれ、同時に、擦り切り板により型にそって該発熱組成物の表面が擦り切れ、成形される。その後、磁石により型内の発熱組成物を基材へ転写する。磁石は、磁性を有するものであれば如何なるものでよく、永久磁石や電磁石が一例として挙げられる。尚、上記攪拌装置を簡素化して、回転式ブリッジ防止装置とし、ヘッドに供給した発熱組成物を型へ供給する時に生じるブリッジを防止させてもよい。

【0259】第2工程においては、この発熱組成物は、基材上面における幅方向において1箇所、或いは、2箇所以上積層したり、基材の長手方向において千鳥状に積層してもよい。

【0260】第3工程は、鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、吸水性ポリマー及び網状ポリマーから選ばれた少なくとも一種を成形された発熱組成物や基材や敷材へ積層または散布する工程である。

【0261】第3工程は、フィルム状またはシート状の基材や被覆材や敷材や積層された発熱組成物上における少なくとも1箇所の所定領域に鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材、吸水性ポリマー及び網状ポリマーから選ばれた少なくとも一種を積層、或いは、散布する工程である。

【0262】第3A工程は、基材、敷材、被覆材及び積層された発熱組成物から選ばれた少なくとも一種またはその一部に網状のポリマーを設ける工程である。これはメルトブロー、印刷、塗布等、通常の加工技術によってなされる。これにより本発明の発熱組成物の積層物をより強く基材及び／または敷材及び／または被覆材へ固定できる。更に、ポリマーが粘着性を有しているものであれば、この粘性によって、基材及び／または敷材及び／または発熱組成物及び／または被覆材が貼り合わせられる。

【0263】第3B工程においては、鉄粉、炭素成分、遠赤外線を放射するセラミック粉、遠赤外線を放射する繊維状物、有機ケイ素化合物、吸水剤、結合剤、増粘剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材及び吸水性ポリマーから選ばれた少なくとも一種を基材及びまたは敷材及びまたは被覆材へ積層または散布する工程である。

【0264】第4工程においては、本発明の発熱組成物の積層物を覆うようにフィルム状またはシート状の敷材及び被覆材を被せ、封入する工程である。ここで用いられる敷材及び被覆材としては、本発明の発熱体で説明したものと同様である。この場合、基材及びまたは敷材及びまたは被覆材とを、発熱組成物の積層物の周囲部において、粘着、熱接着または熱融着によって封着するのが望ましい。前記の基材、敷材及び被覆材から選ばれたうちの少なくとも一種、一方、或いは、一部が通気性及びまたは通水性を有する。

【0265】第5工程においては、積層物をプレスロール等で圧縮、平坦化等により発熱組成物積層物の形状を整える工程である。即ち、プレスロール等により所望の圧力を発熱組成物の積層物に加えて、形状を整え、形状維持性を向上させる。

【0266】特に、前記発熱性材料をシート化する方法としては、1段のプレスロールで1回、或いは、複数回繰り返して圧延する1段プレスロール方式の圧延装置を用いる方法、または複数段のプレスロールにより一度の圧延工程で複数回の圧延を行う多段プレスロール方式の圧延装置を用いる方法等、当該発熱性材料をシート化できるものであれば特に限定されるものではない。

【0267】この場合において、発熱性材料の組成により一度の圧延でシート化することが不可能なとき、或いは、発熱性シートの厚みの変更や高密度化を要求されるときには、複数回プレスすればよく、この際、段階的に圧力を向上すればよい。

【0268】そして、発熱性材料を圧着するようにプレスロールにてプレスを行ってシート状に成形し、この発熱性シートをロール状に巻き取って、保存性や搬送性、更に、加工性等を向上させてもよく、この場合、発熱性シートのプレスロールによる加圧、巻き取りを複数回繰り返して、発熱性シートの密度や空気の流入性を調整してもよい。

10

20

30

40

50

【0269】第6工程においては、濾過、吸引脱水、遠心脱水、プレスロール等による圧縮脱水等の脱水を行う。場合によっては、そのとき、或いは、その後、加温、温風や冷風の送風、或いは、吸引により、蒸発等による水分除去を行ってもよい。尚、この製造工程において、鉄粉が空気中の酸素と接触し酸化されるのを防止するために窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行ってもよい。

【0270】第7工程は、前記積層体を所定の形状に打ち抜く工程である。この所定の形状に打ち抜く工程は、当該積層体を静止させて行ってもよく、この場合には同時に積層体の送り方向及びこれに直角の幅方向に並ぶ複数の積層体を同時に打ち抜くことにより一度に多量の発熱体を形成することができ、結果として、コストダウンを図ることができる。

【0271】この方法では、前述のように、例えば、ロールフィルム状またはロールシート状の基材を、例えば、30~200m/分で送りながら、その上に発熱組成物を積層させた後、ロールフィルム状またはロールシート状の被覆材をロールでその上に案内するという方法で被覆材を発熱組成物に被せ、これによって、積層体を得る場合には、打ち抜き工程において、積層体をその製造時の送り速度、例えば、30~200m/分で送りながら、ロールプレス等を用いて任意の形状に打ち抜き、これによって、連続的に本発明の発熱体を得ることができる。いうまでもないが、一旦、積層体をロール状に巻取り、このロールを間欠的に繰り出しながら打ち抜いてもよい。

【0272】このとき、包材を構成する基材上に発熱性材料を圧着するようにプレスロールにてプレスを行って、当該基材上に発熱性シートを積層し、この積層シートをロール状に巻き取って保存性や搬送性更に加工性を向上させてもよく、この場合、前記積層シートのプレスロールによる加圧、巻き取りを複数回繰り返して基材と発熱性シートとの密着性を向上させたり、用途に応じて、発熱性シートの密度や空気の流入性を調整すればよい。

【0273】次いで、この発熱性シートは、用途に応じて、ロールカッター等によって、所定の大きさや形状に切断され、通気性の包材に封入され、更に、空気との接触を避けるため、非通気性の包材に密封され、流通に供される。

【0274】また、この場合には、積層体において幅方向に一箇所、或いは、二箇所以上連続して打ち抜いたり、積層体の長手方向に千鳥状に複数連続して打ち抜くことにより、短時間に一層多量の発熱体を製造し、一層大幅なコストダウンを図ってもよい。

【0275】この積層体の打ち抜き形状については、得られた発熱体の用途に応じて、任意の部位を覆う形状に打ち抜かれる。即ち、本発明第3方法において得られた

積層体は所望の任意の形状に打ち抜かれるが、この打ち抜かれることによって得られた本発明の発熱体は、例えば、足用、肩用、腰用等として利用され、特に限定されるものではなく、任意の形状のものが挙げられる。

【0276】第8工程は、発熱体を2枚のフィルムまたはシート間に介在させ、この介在と同時に、または、この介在後に、前記発熱体の周縁部において、前記2枚のフィルムまたはシートを前記発熱体の大きさを超える大きさに封着し、この封着と同時に、若しくは封着後に、打ち抜く工程からなる。

【0277】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0278】(実施例1) 図1は、本発明の第1実施例に係る、発熱体1の断面図である。縦85mm、横65mmの大きさを有する基材3上に図略の型をセットし、その型内に発熱組成物2を置き同じく図略の、擦り切り板を使用し型通し成形にて、前記基材3上に発熱組成物2を積層し、更に、その上に基材3と略同じ大きさを有するフィルム状の被覆材4で被覆して、その周縁部8を7mm幅でヒートシールにて封着して発熱体1を得た。

【0279】この発熱組成物2は、金属粉を主成分とする発熱組成物に離水防止安定剤を配合して形成されたものであり、鉄粉(同和鉄粉製DKP)100質量部に対し、金属の塩化物として塩化ナトリウム(NaCl)6質量部、水50質量部、炭素成分として活性炭5質量部、100メッシュ通過(150μm以下の粒度が50%以上含まれる)の木粉5質量部、更にCMC0.04質量部が配合されている。尚、100メッシュ通過(150μm以下の粒度が50%以上含まれる)の木粉を使用しているため、成形体の表面はより一層滑らかであった。

【0280】前記基材3としては、露出面からメタロセン触媒により重合されたポリエチレン使用の厚さ50μmのポリエチレンフィルム3Aと厚さ200μmの吸水性クラフト紙3Fをラミネートしてなる非通気性・吸水性フィルムを用いた。

【0281】また、前記被覆材4として、露出面からポリエステル不織布(坪量30g/m<sup>2</sup>)4Aと、厚さ40μmのポリエチレン製多孔質フィルム4Dと、厚さ50μmのクラフト紙4Cをラミネートした通気性積層フィルムを用いた。尚、4Gはホットメルト粘着剤を示す。該被覆材の透湿度はリッシー法で、300g/m<sup>2</sup>・24hrであった。

【0282】この場合、この成形は、基材3上に該発熱組成物2が積層され、更に、その上に網状ホットメルト粘着剤4Gが設けられた被覆材4が被された後に、一対の加圧ロールを用い、その加圧ロール間の隙間を1.5mmに調節し、基材3と被覆材4の上から発熱組成物2

61

を1回、加圧ロール処理し、発熱体1を得た。また、これら発熱体1は、製造後、直ちに、図示しない非通気性の外袋内に封入された。

【0283】(比較例1) 実施例1の発熱組成物の中から離水防止安定剤であるCMCを除いた、即ち、CMCを0.00質量部としたこと以外は、実施例1と同様にして発熱体を得た。

【0284】(比較例2) 発熱組成物に離水防止安定剤としてのCMCを1.00質量部配合したこと以外は、実施例1と同様にして発熱体を得た。

【0285】(比較例3) 比較例1と同一構成成分として、易動水値を粉体状である7未満の6として、発熱組成物を作成して、実施例1と同様の方法で、注意深く擦り切りをして、発熱体を作成した。

【0286】実施例1、比較例1、比較例2、比較例3で作成した発熱組成物について、易動水値、分離度及び増粘度を測定するとともに、発熱体に対し、発熱試験を\*

離水防止安定剤 (CMC) (質量部)	易動水値	分離度	増粘度 (cP)
実施例1 (0.04)	23	10	100
比較例1 (0.00)	25	37	0
比較例2 (1.00)	0	0	180,000
比較例3 (0.00)	6	1	0

【0288】表2、図2から、実施例1、比較例1、比較例2は易動水値に差がみられ、余剰水の排水性に差があることがわかる。また発熱特性においては、離水防止安定剤の量と増粘度のためか、比較例2は著しく発熱特性が悪化している。

【0289】このように構成される本実施例の発熱体1は、食品の脱酸素剤としても用いることができ、食品の包装材料内部の空気(酸素)と反応して酸素を除去するために、至極優れた食感や風味を長期間にわたって維持するという機能も発現する。以下の実施例の場合も同様であった。

【0290】実施例1と比較例1での発熱組成物の分離度を測定したときに採取した発熱組成物を使って、実施例1、実施例1の上50、下50及び比較例1、比較例1の上50、下50の組成物から作成した発熱体を実施例1に従い作成し、その温度特性を実施例2と同様な測定法にて測定した。図3にその結果を示した。

【0291】実施例1と比較例1での発熱体を使い、劣化テストを行い、図4に示す結果を得た。これにより離水防止安定剤を使用した実施例1の発熱体は発熱持続時間の劣化が大幅に防止されていることがわかる。ここで、劣化テストとは、気密性外袋(通気度0.9cc/m<sup>2</sup>・day、透湿度0.3g/m<sup>2</sup>・day)に入れられた発熱体を50℃で30日間保存後、該外袋から発熱体を取り出し、発熱試験を行い、試験前後の発熱持続時間を比較して、劣化度を測定することをいう。尚、透湿度はリッシー法(大気圧下、40℃、90%RHの条

62

\*行った。発熱特性を図2に、易動水値、分離度及び増粘度の関係を表2に示す。易動水値、分離度及び増粘度は前記の方法で測定した。また、発熱試験は、次のようにして行った。30℃に調整された銅板上に、厚さ6mm、大きさ500×500mmのネル布(木綿100%)1枚を被せ、その中央に温度センサーを貼り付ける。次に、大きさ100×100mmの発熱体の中央部を温度センサー上に設置する。その上に、厚さ6mm、大きさ500×500mmのネル布(木綿100%)2枚を被せ、その上に1kgの荷重をかける。上記試験により、発熱体としての発熱特性(発熱到達温度-発熱時間曲線)を測定した。発熱到達温度の測定はデータコレクタを用い、気温20℃、湿度65%の恒温室で行った。

【0287】

【表2】

件)、酸素透過度はMODERN CONTROLS, INC. 製測定機(大気圧下、23℃、90%RHの条件)で測定した値である。

【0292】(比較例4) 発熱組成物に離水防止安定剤としてのCMCを1.00質量部配合した以外は、実施例1と同様にして発熱体を作成し、実施例1と同様の試験を行ったところ、温度が36℃以下、2時間で、十分な発熱性能が出せなかった。

【0293】実施例1で使用した発熱組成物と市販カイロの粉体状発熱組成物を使用して、厚さ3mm×縦100mm×横80mmの発熱体を得た。通気性の内袋は市販カイロのものを使用し、実施例1の発熱組成物は型押し成形により該内袋の非通気性基材の上に積層して発熱体を作成した。通気性部の通気度はガーレー通気度で4.3sec/100ccであった。該市販カイロの発熱組成物は形状維持が困難であるので、枠を使用し、実施例1と同じ発熱組成物を使用したものと同じ大きさになるようにして発熱体を作成した。その大きさは厚さ5mm×縦100mm×横80mmの発熱体を作成した。これらの短辺(長さ80mmの辺)の一边をそれぞれ板に止め、更にその上にネルカバーを2枚を重ねた。次に、その板もろとも、立ち上げ、垂直に保持した。各短辺から垂直に20mm内側に入った地点のカイロの表面温度を測り、カイロ1個につき各辺付近の2個の温度測定データを得た。40℃以上の温度を確保した時間内での発熱体内の該2箇所の地点の温度差を比較すると、実施例1の発熱組成物を使用した場合は発熱組成物の偏りは全く

なく、温度差は2~4℃で、市販のカイロの紛状発熱組成物を使用した場合は発熱組成物が下に偏り、上短辺の近傍には発熱剤が存在せず、温度差は40~45℃であった。

【0294】(実施例2) 実施例1で作成した発熱組成物を使用して、基材と被覆材を代えた以外は実施例1と同様にして、図5に示す発熱体1を得た。前記基材3としては、露出面から厚さ100μmのポリエステルフィルムからなる離型フィルム3I、厚さ30μmの粘着剤層3H、厚さ50μmのポリエチレンフィルム3A、厚さ40μmのポリエチレン樹脂3E、吸水性コットン不織布の複合型積層不織布3Cからなる非通気性積層フィルムを使用した。また、前記被覆材4は、露出面から長石を主成分とするマイナスイオン発生剤を練り込んだ繊維を使用したポリエステル不織布(坪量30g/m<sup>2</sup>)4Aと、厚さ40μmのポリエチレン製多孔質フィルム4Dとをスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)のホットメルト粘着剤4Gからなる網状パターンを挟んで全面にわたって粘着積層後、更に、親水・吸水性のコットン不織布4Bと、ポリエチレン繊維とポリエステル繊維複合型不織布4Fを順次粘着した積層フィルムを用いた。尚、図中4Gは、ホットメルト粘着剤を示す。該被覆材の透湿度はリッシー法で、300g/m<sup>2</sup>・24hrであった。この場合、この成形は、基材3上に該発熱組成物2が積層され、その上にメルトブローにより、ホットメルト系粘着剤4Gが網状に設けられ、更にその上に被覆材4が被された後に、一對の加圧ロールを用い、その加圧ロール間の隙間を1.5mmに調節し、基材3と被覆材4の上から発熱組成物2を1回、加圧ロール処理し、これによって、発熱体1を得た。また、これら発熱体1は、製造後、直ちに、図示しない非通気性の外袋内に封入された。

【0295】また、該発熱体1を2個、それぞれ外袋内に封入した後、24時間経過してから当該外袋を被って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、該発熱体は共に、1分程度で発熱温度が約36℃まで昇温し、以後37~39℃で6時間以上にわたって発熱した。この使用中、この発熱体1は至極柔軟で、適用部位の伸縮に追従するうえ、発熱組成物2は袋材内で移動することではなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。また、身体に装着し、身体を動かしても、双方とも、形状崩れもなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0296】(実施例3) 図6は、本発明の実施例3に係る、発熱体1の断面図である。この発熱体1は、前記実施例と同じ組成物からなる発熱組成物2の両面に吸水性ポリマー(環状無水物、それから導かれる酸及びその塩を有しない、N-ビニルアセトアミド重合架橋物)7、7Aをそれぞれ0.5質量部ずつ均等に散布したものをフィルム状の基材3上に積層し、更に、その上から

網状ホットメルト粘着剤4Gが設けられたフィルム状の被覆材4で被覆して、その周縁部5を7mm幅でヒートシールにて封着して形成されたものである。即ち、本実施例の発熱体1は、前記実施例1の発熱体1と同じ、縦85mm、横65mmの長方形のシート状のものである。前記基材3としては、厚さ50μmのポリエチレン製フィルム3Aの片面に厚さ50μmのポリエステル製不織布(坪量30g/m<sup>2</sup>)3Bを積層し、他の面にメタロセン触媒で重合したポリエチレン樹脂層3Eを積層したものをを用いた。また、前記被覆材4は機械的強度を高めると共に十分な柔軟性が得られるようにするため、厚さ50μmの多孔質ポリエチレン製フィルム4Dの片面に厚さ50μmのポリエステル製不織布4Aを積層したものをを用いている。尚、4Gはホットメルト粘着剤を示す。尚、この被覆材4の透湿度は透湿度がリッシー法で300g/m<sup>2</sup>・24hrとなるように調整してある。この場合、この成形は、基材3上に該発熱組成物2が積層され、更にその上に被覆材4が被された後に、一對の加圧ロールを用い、その加圧ロール間の幅を1.5mmに調節し、基材3と被覆材4の上から発熱組成物1を1回ロール加圧を行い、これによって、発熱体1を得た。なお、この発熱体1は、製造後、直ちに、図示しない非通気性の外袋内に封入された。

【0297】また、発熱体1を外袋内に封入した後、24時間経過してから当該外袋を被って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1分程度で発熱温度が約36℃まで昇温し、以後37~39℃で6時間以上にわたって発熱した。この使用中、この発熱体1は至極柔軟で、適用部位の伸縮に追従するうえ、シート状の発熱組成物2は袋材内で移動することではなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。また、身体に装着し、身体を動かした試験では、形状崩れもなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0298】(比較例5) 実施例3に使用した吸水性ポリマーの代わりに環状無水物、それから導かれる酸及びその塩を有するイソブチレン・無水マレイン酸共重合体を使用した以外は実施例3と総て同じにして発熱体を作成した。

【0299】実施例2で作成した発熱体及び比較例5で作成した発熱体をそれぞれ、ポリエチレン/2軸延伸ポリプロピレン/酸化ケイ素/ポリエチレンテレフタレート気密フィルムからなる外袋に封入し、50℃で30日間保存後、その外袋の膨らみを調査し、試験前の発熱体入り外袋の厚みに対する試験後の厚み変化値(試験後の厚み-試験前の厚み)の比率を調べる膨らみ試験を行った。実施例2で作成した発熱体は2%であったが、比較例5のそれは12%であった。保存等を考えにいれると実施例2の発熱体の方がはるかに商品的価値が高いものであった。

【0300】(実施例4) 図7は、本発明の実施例4に

係る、発熱体1の断面図である。この発熱体1は、前記実施例1と同じ組成物からなる発熱組成物2を坪量200g/m<sup>2</sup>のポリエステル不織布からなる敷材5A上に積層し、次に、その上面に、スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体(SIS)系の粘着性ポリマー6をメルトブロー法にて網状に設けた後、更に、その上に坪量200g/m<sup>2</sup>のポリエステル不織布からなる敷材5Aを被覆した後に、一対の加圧ロールを用い、その加圧ロール間の幅を1.5mmに調節し、敷材5と敷材5Aの上から発熱組成物を加圧脱水し、相互の貼り合わせを行った。次に該積層された発熱組成物より3mm外側を残して、成形形状に沿ってカットした。そのカット品をフィルム状の基材3上に積層し、更に、その上から、網状ホットメルト粘着剤4Gが設けられたフィルム状の被覆材4で被覆し、その周縁部8を7mm幅でヒートシールして、発熱体1を形成した。前記基材3としては、厚さ50μmのポリエチレン製フィルム3Aの片面に坪量200g/m<sup>2</sup>のポリエステル不織布3Bを積層し、他の面にメタロセン触媒により重合されたポリエチレン樹脂3Eを積層したものをを用いた。また、前記被覆材4は機械的強度を高めると共に十分な柔軟性が得られるようにするため、厚さ100μmの穿孔ポリエチレンフィルム4Eの片面に坪量200g/m<sup>2</sup>のナイロン不織布4Aを積層したものをを用いている。尚、4Gはホットメルト粘着剤を示す。尚、この被覆材4の透湿度は透湿度がリッシー法で300g/m<sup>2</sup>・24hrとなるように調整してある。なお、この発熱体1は、製造後、直ちに、図示しない非通気性の外袋内に封入された。

【0301】また、発熱体1を外袋内に封入した後、24時間経過してから当該外袋を被って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1分程度で発熱温度が約36℃まで昇温し、以後37~39℃で6時間以上にわたって発熱した。この使用中、この発熱体1は至極柔軟で、適用部位の伸縮に追従するうえ、シート状の発熱組成物2は袋材内で移動することではなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0302】(実施例5) 発熱組成物1の配合を、鉄粉(同和鉄粉製DKP)100質量部に対し、金属の塩化物として塩化ナトリウム(NaCl)6質量部、水50質量部、炭素成分として活性炭5質量部、18メッシュ通過の木粉7質量部、水系粘着組成物エマルジョン(アクリル系重合体100部(固形分換算)、粘着付与樹脂10部(固形分換算)、アクリル系の増粘剤0.5部(固形分換算)を主成分とする)0.09質量部(固形分換算)とした以外は実施例1と同様にして発熱体1を作成した。該発熱組成物の増粘度は400cP、易動水値は20、分散安定度は100であった。実施例1と同様にして、発熱体1を外袋内に封入した後、24時間経過してから当該外袋を被って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1分程度で発熱温度が約36

℃まで昇温し、以後37~39℃で6時間以上にわたって発熱した。この使用中、この発熱体2は至極柔軟で、適用部位の伸縮に追従するうえ、発熱組成物2は袋材内で移動することではなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0303】(実施例6) 鉄粉100質量部と、活性炭4質量部と、塩化カリウム水溶液(KClが7質量部及び水が55質量部)62質量部と、100メッシュ通過の木粉を3質量部と、CMCを0.09質量部よく混合し、発熱組成物を得た。このときの増粘度は500cP、易動水値は22であり、分散安定度は10であった。厚さ40μmの非通気性ポリエチレンフィルム3Aの片面に、吸水性ポリマー含有のポリエステル不織布(厚さ210μm)3Dを設けた基材3の不織布3D側に発熱組成物2を擦り切り板用いた型通し成形法で、厚さ約0.9mm、幅5cm、長さ10cmの矩形に積層した。次に、その上面に、スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体系の粘着性ポリマー6をメルトブロー法にて網状に設けた後、被覆材4を被せた。引き続いてその積層領域の周囲を加圧によって粘着封止し、周囲を切断し、図8及び図9に示す通り、周縁部8のシール部の幅が7mmで、しかも超薄形の本発明の発熱体1を製造した。ここで、前記被覆材4は厚さ100μmのポリエチレン製多孔質フィルム4Dの外面側に厚さ150μmのナイロン製不織布4Aを積層したものをを用いた。尚、この被覆材4の透湿度は透湿度がリッシー法で400g/m<sup>2</sup>・24hrであった。次に、得られた発熱体1を気密性を有する外袋内に封入し、外袋に封入した。

【0304】その後、外袋を破って、前記発熱試験を行った。試験の結果、1~2分程度で発熱温度が約36℃まで昇温し、以後、37~39℃で6時間以上にわたって発熱し、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0305】(実施例7) 発熱組成物2として、金属粉を主成分とする発熱組成物に繊維状物を配合して形成したものをを用いたものであり、鉄粉(同和鉄粉製DKP)100質量部に対し、金属の塩化物として塩化ナトリウム(NaCl)6質量部、水50質量部、炭素成分として活性炭5質量部、保水剤として18メッシュ通過の木粉3質量部、離水防止安定剤としてCMC0.04質量部、繊維状物としてバルブ0.1質量部とした以外は実施例1と同様にして発熱体を作成した。また、この発熱体は、製造後、直ちに、図示しない非通気性の外袋内に封入した。

【0306】実施例1と同様にして試験したところ、1分程度で発熱温度が約36℃まで昇温し、以後37~39℃で6時間以上にわたって発熱した。この使用中、この発熱体は至極柔軟で、適用部位の伸縮に追従するうえ、発熱組成物は袋材内で移動することではなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。また、身体に装着

10

20

30

40

50

し、身体を動かした試験では、形状崩もなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0307】（実施例8）発熱組成物の配合を鉄粉（同和鉄粉製 DKP）100質量部に対し、金属の塩化物として塩化ナトリウム（NaCl）6質量部、水50質量部、炭素成分として活性炭5質量部、100メッシュ通過の木粉5質量部、離水防止安定剤としてCMC0.09質量部、更に繊維状物としてトイレットペーパー0.5質量部とした以外は実施例1と同様にして発熱体を作成した。実施例1と同様にして、発熱体を外袋内に封入した後、24時間経過してから当該外袋を被って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1分程度で発熱温度が約38℃まで昇温し、以後38～41℃で7.5時間以上にわたって発熱した。この使用中、この発熱体は至極柔軟で、適用部位の伸縮に追従するうえ、発熱組成物は袋材内で移動することなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0308】図10は擦り切り板29を用いた型通し成形法の一例を示すものである。即ち、幅130mmのロールフィルム状の基材3を、厚さ1mmで、型の中央に所望形状の型空26aが抜かれた成形用の型26と合わせて、上面にダイス24、下面に磁石27を配すように配置されたダイス24と磁石26間を所定の速度で水平に送るようにした。該型26の上面より、本発明のシャベット状の発熱組成物2をダイス24の穴25を通して、型穴26aに送り込むと、発熱組成物2は進行方向前方に置かれた擦り切り板29により、型26と面一に擦り切られると共に、型穴26aに収納され、厚さ1mmの所望の形状で基材3上に成形される。その後、その型26を外し、基材3上に積層された成形物が得られる。図示されていないが、その後、該成形物の表面に、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体（SIS）系の粘着性高分子をメルトブロー法にて網状に設け、被覆材を被せ、その成形物領域の周囲をヒートシールによって封着し、所望形状に裁断することにより、所望の形状を持つ発熱体を得るものである。更に、裁断された本発明の発熱体は、引き続いて包装工程に送込まれ、気密性を有する外袋内に封入される。また上記擦り切り板を押し込み擦り切り板に代えても同様の成形が可能である。尚、図11は擦り切り板を示し、図12は押し込み擦り切り板を示すもので、図12中、30は押し込み擦り切り板を示す。

【0309】図13は本発明に係る発熱体を好適に製造するための製造装置9を示しており、同図に示すように、この製造装置9は、本発明の発熱組成物を成形するためのドラム状成形装置10と、このドラム状成形装置10で得られた鱗状乃至シート状の発熱組成物を圧延して厚さを調節する圧延装置11と、シール用ダイロール21、21aと、カットするダイカットロール22、22aとで構成されている。この場合、この発熱組成物

は、実施例1で使用した発熱組成物を使用した。

【0310】前記ドラム状成形装置10には、前記製造装置9の手前（図中、右上）に位置するホッパー13内にスクリー14が備えられている。前記圧延装置11は、この成形装置10の下方に位置するベルトコンベアー16の進行方向途中箇所に該ベルトコンベアー16を上下に挟むようにして備えられているプレスロール17、17aからなる。また、駆動装置12はベルトコンベアー16、プレスロール17、17aの駆動源である。更に、テンションローラー18と、前記ベルトコンベアー16の片側に設けられた基材押さえロール18aが設けられている。図中、15、15aはベルトコンベアー16の支持ローラーである。なお、前記ベルトコンベアー16及びプレスロール17、17aは図示しないが、シール用のダイロール21、21aと、ダイカットロール22、22aを外した後、スイッチの操作により反転駆動が可能である。

【0311】このような構成を有する圧延装置11は、繰返し圧延する1段プレスロール方式と多段プレスロール方式による圧延方法があり、これらについては後述する。

【0312】次に、図13に基づいて、シート状の発熱体（発熱性シート）を製造する工程について説明する。送り出しロール19からロール状に巻回した基材3を50m/分で繰り出しつつ、前記ホッパー13内に、実施例1の発熱組成物2を投入して、スクリー14を回転すると、該ホッパー13内から前記ベルトコンベアー16上には、ドラム状成形装置10を通して、前記組成物2が鱗状乃至シート状の成形物23となって、基材3である吸水性フィルム上の中央部に、型通し成形によって110mm×70mmで、且つ、20mm間隔毎に成形される。更に、この積層された発熱組成物2は、前記ベルトコンベアー16上で（ア）の方向に搬送される途中で、その上から、つまり基材3及び発熱組成物層2の上に、ロール状の被覆材4から繰り出された当該被覆材4である多孔質フィルム表面全体に、ホットメルト系粘着剤（日本フーラー社製 商品名JM6041）をメルトブロー機20によって、温度160℃で5g/m<sup>2</sup>で塗工された、そのホットメルト系粘着剤（日本フーラー社製 商品名JM6041）層6に接触するように前記被覆材4を被せられた後、前記プレスロール17、17aにより圧延し、更に、シール用ダイロール21、21aにて130mm×80mmに基材3と被覆材4の周縁部を封着し、更に、ダイカットロール22、22aでカットして、発熱体を得た。尚、メルトブロー機20をメルトブロー機20aに代えて、発熱組成物の積層物及びまたは基材3にホットメルト系粘着剤層6が接触するようにしてもよい。

【0313】そして、この場合、前記基材3は、伸長性を有する幅130mmの5層フィルムからなるものであ

る。即ち、厚さ  $38\mu\text{m}$  のポリエステル製離型フィルム上に、坪量  $150\text{g}/\text{m}^2$  のホットメルト系粘着剤層を介在させて、坪量  $40\text{g}/\text{m}^2$  のポリエステル製のスパンレス不織布を積層し、更にこの3層フィルムにおけるポリエステル製のスパンレス不織布側に、厚さ  $30\mu\text{m}$  で、且つ、ゴム状弾性を有するポリエチレンフィルム（メタロセン触媒によるポリマー）を介在させて、坪量  $30\text{g}/\text{m}^2$  のポリエステルのスパンレス不織布に吸水性ポリマーを  $25\text{g}/\text{m}^2$  含有させた吸水性フィルムを熱接着した5層フィルムからなるものである。

【0314】一方、前記被覆材4は、伸長性を有する幅  $130\text{mm}$  の3層フィルムからなるものである。即ち、坪量  $50\text{g}/\text{m}^2$  の多孔質フィルム上に、温度  $160^\circ\text{C}$  で、メルトブロー機で坪量  $5\text{g}/\text{m}^2$  のホットメルト系粘着剤層を形成し、このホットメルト系粘着剤層上に、坪量  $30\text{g}/\text{m}^2$  のポリエステル製のスパンレス不織布を積層、粘着した3層フィルムからなるものである。

【0315】また、前記被覆材4の透湿度は、透湿量が ASTM法 (E-96-80D法) で  $350\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$  である。

【0316】ところで、前記発熱組成物2としては以下のものを用いた。即ち、この発熱組成物2は、金属粉を主成分とする発熱組成物に繊維状物を配合して形成されたものであり、本実施例に用いられる発熱組成物2は、必須成分としての鉄粉（同和鉄粉製 DKP）100質量部に対し、金属の塩化物として塩化ナトリウム（NaCl）6質量部、水50質量部、炭素成分として活性炭5質量部、100メッシュ通過の木粉5質量部、更に、離水防止安定剤としてCMC0.05質量部が配合されている。

【0317】このように発熱組成物の分散を安定化することにより、発熱組成物を型通し成形により基材3における吸水性フィルム上の中央部に安定的に積層させることが可能になり、積層領域の制御を高精度に行えらるゝと共に、膜厚を非常に薄く、しかも均一に制御できるようになり、しかも、基材3における吸水性フィルムと発熱組成物層2との結合力によって発熱組成物2が袋体内で移動することが防止されるようになる。また、このように発熱組成物層2の膜厚を薄くすることにより、発熱体を超薄形にできる。

【0318】この実施例では、幅  $130\text{mm}$  のロールフィルム状の吸水性基材3を毎分  $200\text{m}$  の速度で水平に送りながら、その上面に発熱組成物層2を膜厚約  $1.0\text{mm}$  にして型通し成形し、この型通し成形の直後に、予め、吸水性被覆材4における多孔質フィルム表面全体に、ホットメルト系粘着剤をメルトブロー方式によつて、温度  $160^\circ\text{C}$  で  $5\text{g}/\text{m}^2$  で塗工しつつそのホットメルト系粘着剤層6が接触するように被覆材4を被せ、引き続いてその周辺部をこのホットメルト系粘着剤層によって封着し、厚さ  $0.94\text{mm}$  程度の超薄形の発熱体

を製造した。このような一組の圧延手段を使い、本発明の発熱性材料の組成、成分により一度の圧延で所望の厚さの発熱性シートを得る圧延方式が1段プレスロール方式である。

【0319】尚、いうまでもないが、一度の圧延で所望の厚さの発熱性シートを得ることができない場合及び厚みの変更並びに高密度化が要求される場合には、ダイカッターで裁断される前にベルトコンベアー16とプレスロール17、17aとを稼働させ、それらを逆転させて、10 基材と被覆材とに挟まれたシート状の発熱組成物12を繰り出しながらシート状の発熱組成物2を再びプレスロール17、17aで再圧延するようにすればよい。更に、この工程を繰り返すことにより各層の密度や厚さのシートを製造してもよい。このように再圧延されたシート状の発熱体は、更に、ダイカッターロール22、22aにてカットされる。

【0320】尚、裁断された各発熱体は、引き続いて包装工程に送り込まれ、図示しない気密性を有する外袋内に封入される。

20 【0321】次に、繰返し工程を省略し、連続的に所定の厚さの機能性シートを製造する多段プレスロール方式について述べると、その主たる構成は、1段プレスロール方式と同様であるが、多段プレス方式の場合には、複数のプレスロールがベルトコンベアー16上に配置されている点で1段プレスロール方式と異なり、シート製造工程が極めて短時間になって、大量の機能性シートを短時間で製造できるので生産性が著しく向上する点において利点がある。勿論、本発明においてはこれら2つの方式の何れを採用してもよいのである。

30 【0322】また、ベルトコンベアーのベルトに穴あきベルト等の通水性ベルトを使用し、基材と被覆材の代わりに通水性の敷材（例えばポリプロピレン製不織布）を使用すれば、プレスロールでの加圧圧縮時に圧縮脱水ができ、発熱状態の発熱体ができる。このように、カットして得られたシート状の発熱体を、または、カット前の帯状の発熱体を、非吸水性基材上に積層し、続いて非吸水性被覆材で覆って、その周辺部を封着して、発熱体としてもよい。

【0323】ところで、前記圧延装置11に、基材3と被覆材4からなる包材に発熱組成物を封入する封着装置を兼ね備えさせてもよい。

40 【0324】発熱組成物層2の余剰水分は、易動水値にて制御されているので、基材3に型通し成形された後、徐々に基材3に吸収され、また、被覆材4が被覆される。しかしながら、発熱組成物層2が基材3に型通し成形されてから外袋に封入するまでの時間は極短時間であり、この間に発熱反応が可能になる程度に発熱組成物2の余剰水分が基材3に吸収されることは殆どない。従って、製造工程における発熱組成物の発熱反応が起こる虞れは殆どなく、発熱反応によるロスや、発熱組成物の品

質低下が生じる虞れは全くない。また、発熱組成物の配合から基材3への型通し成形までの工程において発熱組成物が凝固する虞れも殆どなくなり、凝固による歩留り低下、操業の中断、操業時間に対する制約、製造装置の洗浄の困難性及び危険性、製造装置の洗浄の頻繁性、凝固物処理の困難性などの種々の弊害を防止できる。

【0325】また、外袋に封入した後、24時間経過してから外袋を破って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1~2分程度で発熱温度が約36℃まで昇温し、以後37~39℃で6時間以上にわたって発熱した。この使用中、発熱組成物層は全く袋体内で移動することはなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0326】本発明の別の一例としての発熱体は図14の断面模式図に示すように、縦130mm、横80mmの長方形の偏平な袋体(包材)内に発熱組成物層2を封入したものであり、前記袋体は、この場合、気密性を有する基材3と、通気性を有する被覆材4とからなり、しかも、前記基材3の露出面には坪量150g/m<sup>2</sup>の粘着剤層3Hが形成されており、この場合、この粘着剤層3Hの露出面はポリエステル製離型フィルム3Iで被覆されている。

【0327】図15は、このシート状の発熱組成物2の封着装置を示した側面断面図であり、この装置を利用してシート状の発熱組成物2を基材3と被覆材4で封合するには、前述した方式で製造された、例えば、不織布からなる基材3と被覆材4に挟まれた発熱組成物2Aの一端部を、ダイカットロール処理をされる前に、(イ)の方向に駆動するベルトコンベア16b上に載せた基材3上に積層しつつ、更に、その上から被覆材4で覆って、その周囲をヒートローラー21、21aで加熱、封着(ヒートシール)し、当該封着箇所を裁断して所望の大きさの機能性製品として製造すればよい。粘着剤を封着手段に使った場合はヒートローラーを圧着ローラーまたは加熱圧着ローラーに代えればよい。

【0328】また、ベルトコンベアのベルトに穴あきベルト等の通水性ベルトを使用し、吸水性基材と被覆材の代わりに通水性の敷材(例えばポリプロピレン製不織布)を使用し、プレスロールでの加圧圧縮時に圧縮脱水をし、発熱状態の発熱体を作成後、非吸水性の基材と被覆材で該発熱体を封入し、発熱体とする場合は、図13のダイカットロール22、22aの代わりに、またはダイカットロール22、22a及び封入装置11aの代わりに図15の装置を設ければよい。

【0329】また、実施例1で行った方法、即ち、予め、被覆材における多孔質フィルム表面全体にホットメルト系粘着剤をメルトブロー方式によって通気性が確保されるように塗工し、該被覆材をそのホットメルト系粘着剤層が基材上に形成された発熱組成物層2の上に接触するように被せる方法に代えて、実施例1と同様に形成

された発熱組成物層及び基材上に、メルトブロー方式によって、ホットメルト系粘着剤を通気性が確保されるように塗布し、更にその上に被覆材をその多孔質フィルム側がホットメルト系粘着剤に接触するように被せてもよい。

【0330】また、被覆材における多孔質フィルム表面全体に、ホットメルト系粘着剤をメルトブロー方式によって塗工するのに代えて、被覆材における多孔質フィルムの表面周縁部に、イソブレン系粘着剤をグラビア印刷によって転写し、このイソブレン系粘着剤を介して基材と被覆材を封着してもよい。

【0331】また、この基材における吸水性フィルム表面全体に、公知の方法で、厚さ50μmのアクリル系粘着剤層を形成し、そして、ロール状に巻回した基材を繰り出しつつ、そのアクリル系粘着剤層上の中央部に発熱組成物を公知の磁気転写方式で磁気転写し、つまり発熱組成物をマグネットシートに付着させ、更に、この発熱組成物を他のマグネットシートで基材上に一定間隔毎に磁気転写し、その上からつまり基材及び発熱組成物層の上から、被覆材をその多孔質フィルムが接触するように被せ、ニップロールを通して基材と被覆材の周縁部を前記アクリル系粘着剤層を介して封着すると共に所定の大きさにカットし、発熱体を得るようにしてもよい。

【0332】また、該発熱体における周縁部、つまり基材及び被覆材における周縁部を粘着剤を使用して封着する場合、所定の間隔を隔て、部分的に、且つ、線状に温度60℃で熱処理することにより、基材と被覆材の封着を一層確実で、剥離し難く、信頼性をより向上させたものにしてよい。

【0333】

【発明の効果】本発明に係る発熱組成物は、酸素と反応して発熱する発熱物質、炭素成分、酸化促進剤、水を必須成分として、離水防止安定剤の使用量を超低量にし、併せて、発熱組成物の増粘度を好ましくは、1,000cP未満にし、余剰水により発熱組成物の反応性を制御することにより、製造時のロス、品質の不均一化・不良化を防止し、分散安定性を確保するとともに、発熱特性の悪化を防止し、また、発熱組成物の易動水値を7~40、分離度を0から30とすることにより、的確な余剰水量が確保でき、分散性、分散安定性、保水性、保水劣化防止性、成形性、形状維持性、密着性、発熱特性、発熱特性劣化防止性を併せ持つ発熱や脱酸素等の機能を持つ機能性組成物を確保することができる。特に、ネットワーク状構造によるとと思われる発熱特性劣化防止性が向上し、発熱持続時間の経時的劣化を大幅に食い止められるので、商品価値が大幅に上がる。また、形状維持性と密着性が優れているため、発熱組成物を発熱体に成形した場合、通気性収納袋の通気量の少ない場合はいうにおよばず、安価で、簡単に製造できる通気量の大きい材料からなる袋に収納しても袋内で偏り難く、使用時のフィッ

ト間を損なうこともなく、要求される温度特性や各製品間での発熱のバラツキも少なく品質の安定した発熱体が提供できる。また、繊維状物を配合することにより、空気との接触によって発熱機能をより効果的に発現することができ、配合されている繊維状物と発熱組成物が絡み、あたかも極細繊維の隙間が発熱組成物で満たされた状態となり、成形された発熱組成物を更にプレスロール等の圧延装置等によって、形状維持性に優れ、シート化が容易な機能材料を得ることができた。即ち、均一な組成を持ち、安定した分散を維持した流動性のある発熱性等の機能性組成物の製造が可能になり、この機能性組成物の成形を安定して行うことにより、多様な形状を有し、均一で、安定した高発熱特性や高脱酸素特性を有する発熱体や脱酸素体を得ることが可能になった。また、流動性と形状維持性を生かし、型通し成形、型押し込み成形、グラビア印刷等の印刷や転写などが可能になり、多様な形状を持ち、高い発熱特性を有する発熱体や高い脱酸素特性を有する脱酸素体を超薄形から厚形まで、高速で連続的に成形できる製造法が確立できた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1に係る発熱体の断面図である。  
 【図2】 本発明の発熱体の実施例及び比較例の発熱特性図である。  
 【図3】 本発明の発熱体の実施例及び比較例の分離度試験の発熱特性図である。  
 【図4】 本発明の発熱体の実施例及び比較例の劣化試験の発熱特性図である。  
 【図5】 本発明の実施例2に係る発熱体の断面図である。  
 【図6】 本発明の実施例3に係る発熱体の断面図である。  
 【図7】 本発明の実施例4に係る発熱体の断面図である。  
 【図8】 本発明の実施例6に係る発熱体の平面図である。  
 【図9】 図8のIX-IX線断面図である。  
 【図10】 本発明の型通し成形の模式図である。  
 【図11】 本発明の擦り切り板を使用した成形の模式図である。  
 【図12】 本発明の押し込み擦り切り板を使用した成形の模式図である。  
 【図13】 本発明の発熱体を好適に製造するための発熱体製造装置の模式図である。  
 【図14】 本発明の発熱体の他の実施例の断面図である。  
 【図15】 同実施例の製造に係る封着装置を示す要部模式図である。  
 【図16】 本発明発熱組成物における易動水値測定用濾紙の平面図である。

【図17】 本発明発熱組成物における易動水値の測定方法を示す模式図である。

【図18】 同上側断面図である。

【図19】 同上側断面図である。

【図20】 本発明における易動水値の測定実施後の濾紙の平面図である。

【図21】 本発明における分離度の測定方法を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

- |    |     |                          |
|----|-----|--------------------------|
| 10 | 1   | 発熱体                      |
|    | 2   | 発熱組成物                    |
|    | 3   | 基材                       |
|    | 3A  | 非通気性フィルム                 |
|    | 3B  | 非吸水性織布                   |
|    | 3C  | 吸水性不織布                   |
|    | 3D  | 吸水性不織布                   |
|    | 3E  | メタロセン触媒で重合したポリエチレン樹脂     |
|    | 3F  | 吸水紙                      |
|    | 3G  | ホットメルト接着剤                |
| 20 | 3H  | 粘着剤層                     |
|    | 3I  | 離型フィルム                   |
|    | 4   | 被覆材                      |
|    | 4A  | 非吸水性不織布                  |
|    | 4B  | 吸水性不織布                   |
|    | 4C  | 通気性吸水紙                   |
|    | 4D  | 多孔質ポリエチレンフィルム            |
|    | 4E  | 穿孔ポリエチレンフィルム             |
|    | 4F  | 非吸水性不織布                  |
|    | 4G  | 網状ホットメルト粘着剤              |
| 30 | 5   | 敷材                       |
|    | 5A  | 敷材                       |
|    | 6   | 網状ホットメルト粘着剤層             |
|    | 7   | 吸水性ポリマー                  |
|    | 7A  | 吸水性ポリマー                  |
|    | 8   | 周縁部                      |
|    | 9   | 発熱体製造装置                  |
|    | 10  | ドラム状成形装置（所望の形が打ち抜かれたドラム） |
|    | 11  | 圧延装置                     |
| 40 | 12  | 駆動装置                     |
|    | 13  | ホッパー                     |
|    | 14  | スクリー                     |
|    | 15  | 支持ローラー                   |
|    | 15a | 支持ローラー                   |
|    | 16  | ベルトコンベアー                 |
|    | 16a | ベルトコンベアー                 |
|    | 16b | ベルトコンベアー                 |
|    | 17  | プレスロール                   |
|    | 17a | プレスロール                   |
| 50 | 18  | テンションローラー                |

75

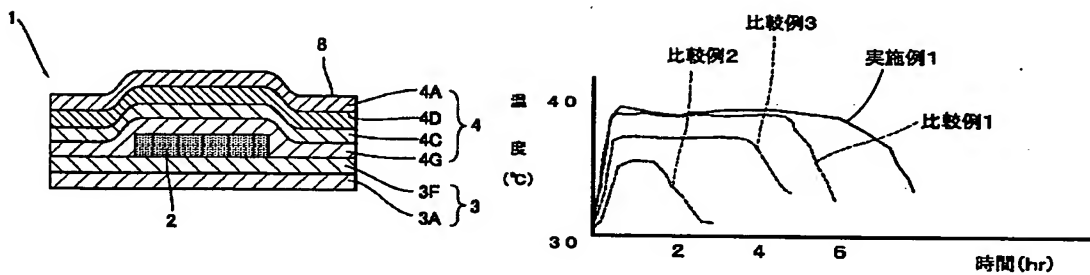
76

- 18a 押さえロール  
 19 送り出しロール  
 20 メルトブロー機  
 20a メルトブロー機  
 20b メルトブロー機  
 20c メルトブロー機  
 21 シール用ダイロール（ヒートローラーまたは  
 圧着ローラー）  
 21a シール用ダイロール（ヒートローラーまたは  
 圧着ローラー）  
 22 ダイカットロール  
 22a ダイカットロール  
 23 成形した発熱組成物  
 24 ダイス  
 25 ダイスの穴  
 26 型  
 26a 型穴  
 27 磁石

- \* 28 押し込み板  
 29 擦り切り板  
 30 押し込み擦り切り板  
 31 濾紙  
 32 型板  
 33 中空円筒状の穴  
 34 試料  
 35 ステンレス板  
 36 風防  
 10 37 試験後の濾紙  
 38 浸みだし先端までの距離  
 A 試料の投入高さ  
 B 試験後の高さ0mm（底）から50mm間  
 （下50）の高さ  
 C 試験後の高さ100mmから150mm間  
 （上50）の高さ  
 d 円筒状試験カップの内径  
 \* h 円筒状試験カップの内高さ

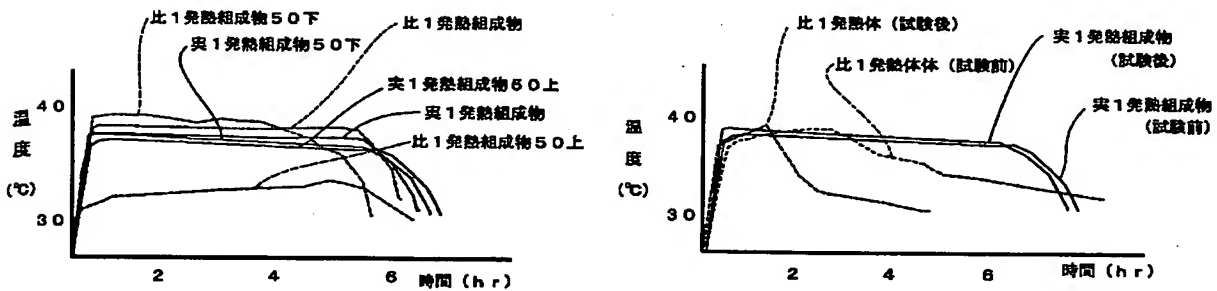
【図1】

【図2】

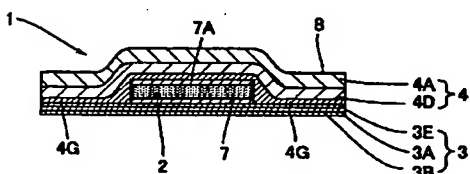


【図3】

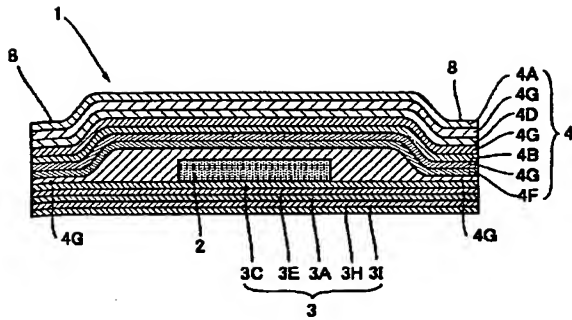
【図4】



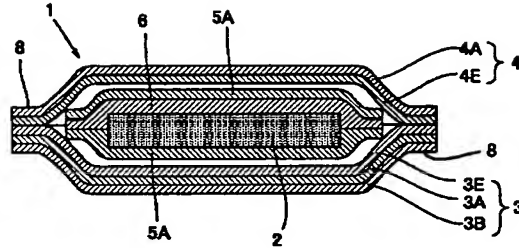
【図6】



【図5】

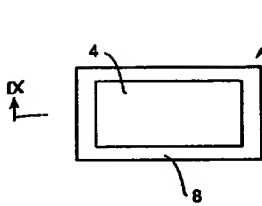


【図7】

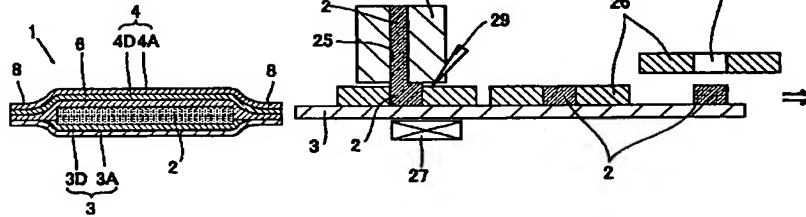


【図10】

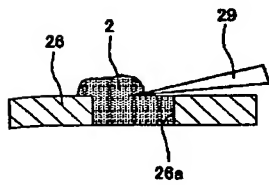
【図8】



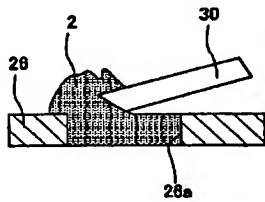
【図9】



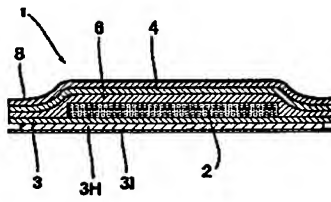
【図11】



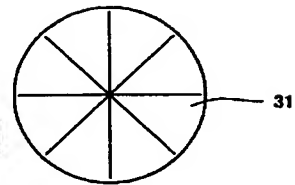
【図12】



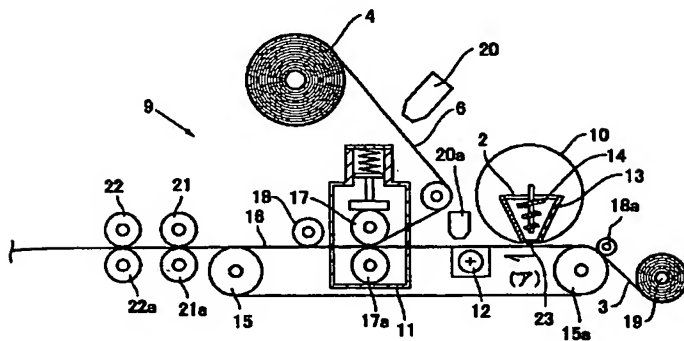
【図14】



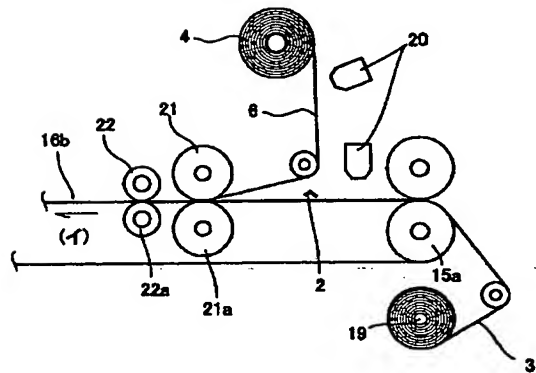
【図16】



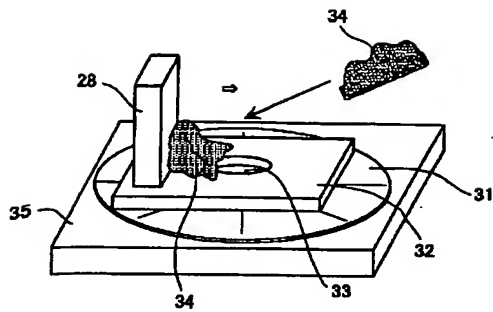
【図13】



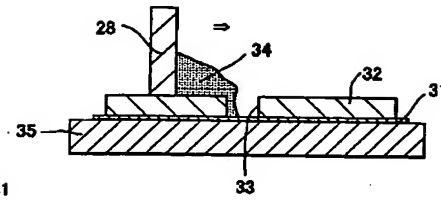
【図15】



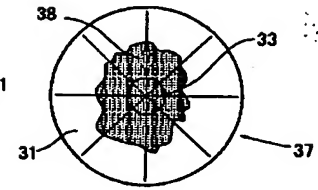
【図17】



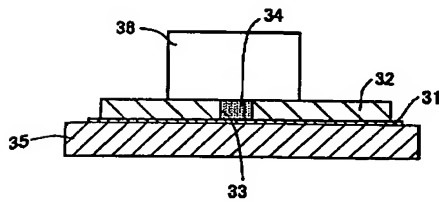
【図18】



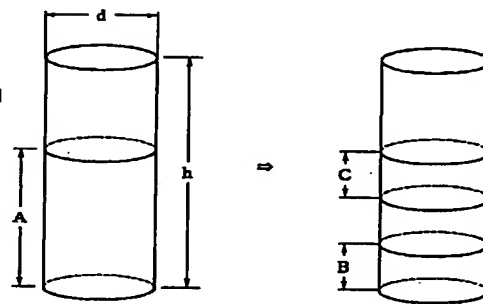
【図20】



【図19】



【図21】



フロントページの続き

(72)発明者 酒巻 由和  
栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコ  
ール株式会社内  
(72)発明者 中村 正人  
栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコ  
ール株式会社内

(72)発明者 木村 久雄  
栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコ  
ール株式会社内  
(72)発明者 百々 寿浩  
栃木県栃木市皆川城内町388番地 マイコ  
ール株式会社内

Fターム(参考) 4C099 AA01 CA19 GA03 JA04 LA14  
LA15 LA16 LA17 LA18 TA02  
TA10